

Charakterisierung von Katalysatoren für die Styrol-Synthese

mittels

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Susanne Eder



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0012

Charakterisierung von Katalysatoren
für die Styrol-Synthese
mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Susanne Eder
aus Landshut
1987

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1983 bis August 1986 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit , die im Rahmen eines vom BMFT geförderten Forschungs-und Entwicklungsprojekts in Zusammenarbeit mit der BASF, Ludwigshafen, durchgeführt wurde, zu sehr großem Dank verpflichtet.

Herrn Martin Muhler danke ich für hilfreiche und gute Zusammenarbeit sowie für die Anfertigung der Abbildungen 3.1.1 bis 3.4.4 .

Den Herren Dr. D. Mross und Dr. E. Ambach (BASF, Ludwigshafen) danke ich für Diskussionen und für die Bereitstellung von Analysendaten und Informationsmaterial sowie für die zügige Freigabe dieser Arbeit zur Veröffentlichung.

Weiterhin bin ich folgenden Personen zu Dank verpflichtet:

Herrn J. Fuchs, Arbeitskreis Prof. Dr. G.Szeimies,
Herrn Dr. C. Robl, Arbeitskreis Prof. Dr. A. Weiß,
Herrn Schweizer, Ingenieurbüro Ertl (Garching),
Herrn Plöckl, Feinmechanikermeister.

Ebenso danke ich allen Mitgliedern der feinmechanischen Werkstatt und des Elektroniklabors.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)/ Theoretische Grundlagen	4
2.1	Photo- und Augereffekt	5
2.2	Charakterisierung und Nachweis von chemischen Verbindungen	8
2.2.1	Chemische Verschiebung	8
2.2.2	Informationen aus Augerlinien	8
2.2.3	Satellitenlinien und Multiplettaufspaltung	9
2.3	Informationstiefe	11
2.4	Quantitative Analyse	12
2.5	Aufladungskorrektur	13
3.	Experimentelles und Apparaturaufbau	14
3.1	UHV-Meßkammer	15
3.1.1	Aufbau der UHV-Meßkammer	15
3.1.2	Instrumentierung der Meßkammer	15
3.1.2.1	Röntgenröhre	17
3.1.2.2	Analysator	20
3.1.2.3	Detektion	22
3.1.2.4	Ionenkanonen	23
3.1.2.5	Massenspektrometer	23
3.1.2.6	Probenheizung	23
3.1.2.7	Goldquelle	25
3.2	Präparationskammer/Puffersystem	25
3.3	Gesamtes Vakuumsystem	26
3.3.1	Aufbau und Zubehör	26
3.3.2	Probentransfersystem	29
3.3.3	Manipulator	31
3.4	Reaktor	32
3.4.1	Anforderungen an die Reaktorkonstruktion	32
3.4.2	Reaktoraufbau und Gasdurchfluß	37
4.	Styrolsynthese	42
4.1	Einführung	42
4.2	Katalysatoren	48

4.3	Nomenklatur	50
4.4	Verfahrensweise	51
4.5	Aufladungskorrektur	51
5.	Ergebnisse und Diskussion	54
5.1	Qualitative Analyse/XPS-Bindungsenergien	54
5.1.1	Fremdelemente	54
5.1.2	Kohlenstoff	54
5.1.3	Sauerstoff	62
5.1.4	Eisen	64
5.1.5	Strukturpromotoren	68
5.1.5.1	Aluminium	69
5.1.5.2	Chrom	70
5.1.6	Elektronische Promotoren	72
5.1.6.1	Wolfram	72
5.1.6.2	Vanadium	73
5.1.7	Lithium	77
5.2	Debye-Scherrer-Aufnahmen	78
5.2.1	Gebrauchte Katalysatoren	78
5.2.2	Ungebrauchte Katalysatoren	79
5.2.2.1	LiFe_5O_8	80
5.2.2.2	$\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$	87
5.2.3	Katalysatorreduktion unter Reaktions- bedingungen	92
5.3	Quantitative Analyse der XPS-Messungen	93
5.3.1	Untersuchungen an Katalysatorpreßlingen	93
5.3.2	Untersuchungen an Katalysatorschüttungen	96
5.3.2.1	Bildung von flüchtigen Agglomeraten an der Katalysatoroberfläche	96
5.3.2.2	V_2O_5 und WO_3	114
5.3.2.3	Katalysatorformierung	118
5.3.2.4	Abschließende Betrachtungen	134
6.	Zusammenfassung	141
7.	Literaturverzeichnis	144

1. Einleitung

"Spezialkunststoffe bestimmen die Zukunft"

Unter diesem verheißungsvollen Titel findet man in einer kürzlich erschienenen Zeitschrift /134/ eine Darstellung der Hauptstoßrichtung der vorwärtsgerichteten Strategie der BASF auf dem Kunststoffgebiet, welche auf den Bereich der sogenannten Konstruktionswerkstoffe oder Ingenieur-Kunststoffe zielt.

Polystyrol gehört zu den bereits etablierten Produktklassen der BASF.

Es ist beständig gegen die meisten Säuren und Laugen sowie gegen Alkohole und Mineralöle, aber unbeständig gegen fast alle Lösungsmittel. Polystyrol ist dehnbar, biegsam, läßt sich kleben, bedrucken und färben. Der Rohstoff wird sehr viel im Spritzguß verarbeitet und dient zur Herstellung von preiswerten Massenartikeln. Man findet es in Kühlschränken, Büro- und Zeichenartikeln, Gehäusen von Elektrogeräten und Verpackungen, um nur einige Gegenstände zu nennen. Eine andere wichtige Weiterverarbeitung ist das Aufschäumen von Polystyrol, bei der Produkte wie Isolationsmaterial, Schwimmkörper, Schaumstoffe usw. hergestellt werden /47/.

Des weiteren wird Styrol mit Butadien, Acrylnitril, Acrylsäure und anderen organischen Verbindungen zu Copolymerisaten verarbeitet. Durch Pfropfen oder Mischen von thermoplastischem Styrol mit Kautschukelastomeren lassen sich die Eigenschaften des Standardpolystyrols modifizieren (schlagfest modifizierte Polystyrole).

Derart höherwertige Spezialkunststoffe verzeichnen einen starken Absatzanstieg. Für den Bereich der technischen Kunststoffe konstatiert man bei der BASF eine Zuwachsrate von jährlich 10% /134/.

So ist es nicht verwunderlich, daß bei der BASF Investitions- und Forschungsschwerpunkte auf die Entwicklung und Produkti-

on neuer zukunftssträchtiger Kunststoffe gelegt werden, sodaß bereits eine Palette neuer Polymere mit völlig neuen Eigenschaften entwickelt wurde.

So werden zum Beispiel Polymerlegierungen zunehmend in der Autoindustrie eingesetzt. "Luranyl" ist eine Polymerlegierung aus schlagzäh modifiziertem Polystyrol mit Polyphenylenether und zeichnet sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit zusammen mit Zähigkeit und Steifigkeit aus.

Auch bei der Entwicklung von Hochleistungsverbundwerkstoffen spielt die Polystyrolkomponente eine wichtige Rolle.

Im Hinblick auf diese rapide Weiterentwicklung auf dem Kunststoffsektor ist auch die Optimierung bei der Herstellung der Ausgangsprodukte, in diesem Falle von monomerem Styrol, von größtem Interesse.

Styrol wird zur Zeit aus Ethylbenzol am Kontakt mit empirisch optimierten Katalysatoren hergestellt (Dehydrierung). Die katalytischen Phänomene, die sich an der Katalysatoroberfläche abspielen, sind nur teilweise bekannt, wesentliche Einblicke müssen noch gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden von der BASF zur Verfügung gestellte Styrolkatalysatoren (Labormuster) mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA) untersucht. Dabei handelt es sich um Messungen, die den Zustand der Katalysatoroberfläche direkt nach der chemischen Reaktion "in situ", d.h. ohne weiteren Atmosphärenkontakt, aufzeigen.

Dies erforderte vorweg den Aufbau einer geeigneten Apparatur mit Miniaturreaktor, UHV-Meßkammer und Schleusen- und Proben-transfersystem.

Um neben den Oberflächencharakteristika der Katalysatoren auch Informationen über volumenspezifische Eigenschaften zu erhalten, wurden diese zusätzlich vor und nach der Reaktion hinsichtlich der Kristallstrukturen analysiert (Debye-Scherrer-Aufnahmen).

Es konnten Einblicke gewonnen werden bezüglich

- reaktionsbedingter Konzentrationsänderungen von Elementen an der Katalysatoroberfläche,

- der Agglomeratbildung an der Oberfläche sowie der Flüchtigkeit von aktiven Katalysatorkomponenten im Zusammenhang mit Promotorzusätzen-und-konzentrationen,
- der Katalysatorverkokung ebenfalls als Funktion der Promotorkonzentration,
- des Formierungsverhaltens der Katalysatoren zu Beginn der Reaktion und
- der Strukturänderungen bei der Katalysatorreduktion.

2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)- theoretische Grundlagen

Die von K.Siegbahn /3,4/ erarbeitete Methode zur Oberflächen- und Molekülanalyse ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), auch bekannt als XPS (x-ray photoelec-
tron spectroscopy), hat sich rasch zu einer auch für praktische Anwendungen wichtigen Technik entwickelt, da sie Informationen über Oberflächenphänomene wie z. B. Korrosion und Passivierung, Oberflächenkontamination- und adsorption oder Katalyse liefert. Besonders wegen der stark ansteigenden chemischen, wirtschaftlichen und ökologischen Bedeutung der Katalyse wird diese Methode immer mehr zur Untersuchung von Katalysatoren eingesetzt. Man erhält Informationen über die Oberflächenzusammensetzung, die chemische Bindung und Umgebung von Oberflächenatomen sowie über chemische und physikalische Veränderungen an der Katalysatoroberfläche als Folge einer Reaktion. XPS eignet sich neben anderen oberflächensensitiven Meßmethoden wie AES (auger electron spectroscopy), SIMS (secundary ion mass spectrometry) usw. besonders gut für Katalysatoren, da

- a) diese Methode nicht so extrem oberflächenempfindlich ist, sodaß die auf technischen Katalysatoren immer vorhandenen Verunreinigungen keine größeren Probleme verursachen,
- b) die Beschädigung der Oberflächen durch Röntgenstrahlen relativ gering ist und
- c) man eine zufriedenstellende quantitative und qualitative Analyse der Katalysatoroberflächen erhält.

Von Nachteil ist allerdings die geringe laterale Auflösung /171/.

Grundlagen und theoretische Abhandlungen zu XPS findet man in einer Vielzahl von Büchern und Übersichtsartikeln /10, 17, 20, 24, 31, 40, 51-54/.

2.1 Photo- und Augereffekt

Treffen Photonen der Energie $h\nu$ auf eine Festkörperoberfläche, so können aus dieser Elektronen emittiert werden, wenn $h\nu > e\phi_F$. Man nennt diesen Prozeß Photoemission. Dabei ist ϕ_F die Elektronenaustrittsarbeit, d.h. die Energie die nötig ist, um ein Elektron vom Ferminiveau ins Vakuumniveau anzuregen. Gemessen wird die kinetische Energie E_{kin} der austretenden Elektronen. Diese steigt mit der Anregungsenergie $h\nu$ der Photonen an. Anhand von Abb. 2.1.1 wird deutlich, daß sich die kinetische Energie der Elektronen aus der Einstrahlungsenergie abzüglich der Summe aus $e\phi_F$ und der Bindungs- oder Ionisationsenergie E_B des Elektrons (bezogen auf das Fermi-niveau E_F) ergibt.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\phi_F$$

Unter Verwendung von Koopmans Theorem (Vernachlässigung der Relaxationsenergie, die durch eine Absenkung der Orbitalenergien in dem um ein Elektron ärmeren Potentialfeld von Atomkern und Elektronen frei wird) wird das Ionisierungspotential des emittierten Elektrons gleich der negativen Orbitalenergie gesetzt, was allerdings eine recht grobe Näherung darstellt.

Zur Anregung wird Röntgenstrahlung benützt.

Da die zu messenden Proben in Kontakt mit dem Spektrometer liegen, ist nicht die Elektronenaustrittsarbeit der Probe $e\phi_F$, sondern die des Analysators $e\phi_A$ maßgeblich. Im Falle von nicht leitenden Proben muß zusätzlich noch die Aufladung $e\phi_{Auf1.}$, die diese durch Elektronenentzug während der Messung erfährt, berücksichtigt werden.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\phi_A - e\phi_{Auf1.}$$

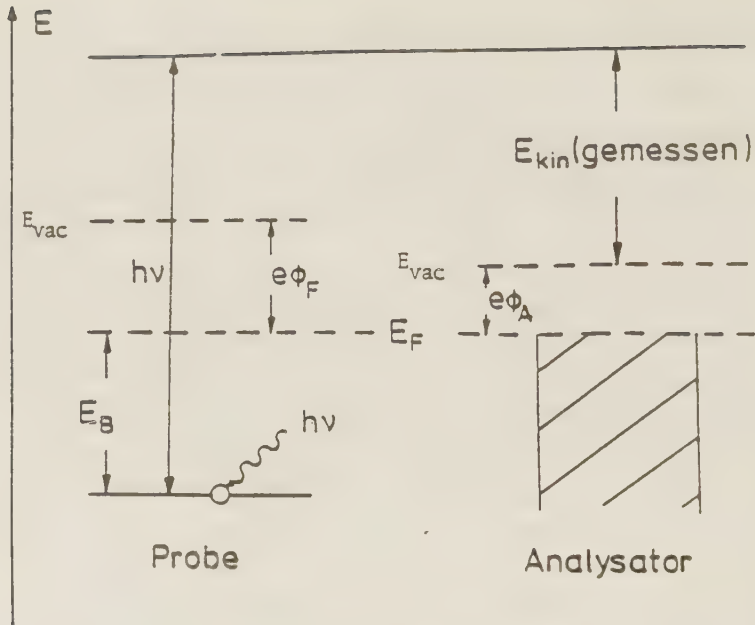


Abb. 2.1.1 Schematische Darstellung und Energiebilanz für XPS-Messungen

Augerprozeß

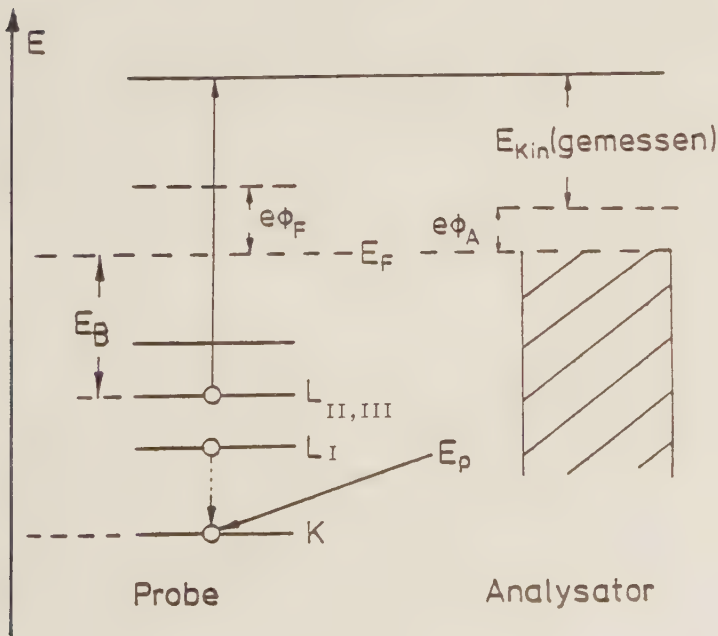
Nach der Ionisierung des Atoms in einem seiner Rumpfniveaus kann es durch Relaxation zur Erzeugung von Augerelektronen kommen. Die Elementarschritte eines Augerprozesses seien am Beispiel des KLL-Übergangs erläutert (Abb. 2.1.2). Durch Elektronenbeschuß oder Röntgenbestrahlung wird ein Elektron in der K-Schale angeregt und es emittiert (Photoemission). Das entstandene Loch in der K-Schale wird durch einen Elektronenübergang von der L_I -Schale gefüllt (Relaxation). Die dabei frei werdende Energie ($E_K - E_{L_I}$) kann nun direkt als Photon auftreten (Röntgenfluoreszenz) oder strahlungsfrei an ein zweites Elektron abgegeben werden (in die-

sem Falle an ein Elektron der $L_{II,III}$ -Schale), das nun mit der kinetischen Energie E_{kin} emittiert (Augerelektron).

$$E_{kin} = E_K - E_{L_I} - E_{L_{II,III}}$$

Es muß beachtet werden, daß es sich bei $E_{L_{II,III}}$ nicht um die Bindungsenergie des Elektrons der $L_{II,III}$ -Schale im Grundzustand, sondern um die im angeregten Zustand handelt.

Abb. 2.1.2 Energieschema für einen KLL-Augerübergang



2.2 Charakterisierung und Nachweis von chemischen Verbindungen

Die qualitative Oberflächenanalyse beruht darauf, daß jedes Element einen charakteristischen Satz von Bindungsenergien für seine Elektronen besitzt, die einem XPS-Übersichtsspektrum direkt entnommen werden können. Mit Hilfe von tabellierten Werten für Photo- und Augersignale /4,17,130/ wird die Elementidentifizierung erleichtert.

2.2.1 Chemische Verschiebung

Bei der Betrachtung einzelner ESCA-Linien kann man anhand von chemischen Verschiebungen Auskunft über den Bindungszustand der nachgewiesenen Elemente erhalten. Jede Änderung der Ladungsverteilung, bzw. Ladungsdichte in einem Atom, z.B. durch elektropositive oder elektronegative Umgebung, durch Ladungstransfer über Bindungen, durch partiellen Ladungsentzug (Oxidation) oder partielle Ladungszufuhr (Reduktion), beeinflußt das elektrostatische Feld der Elektronen und damit die Orbitalenergien der emittierenden Elektronen. Dies äußert sich dann in einer entsprechenden chemischen Verschiebung. Die Größenordnung der Bindungsenergieunterschiede reicht bis zu einigen eV.

2.2.2 Informationen aus Augerlinien

Augerlinien können von den ESCA-Linien leicht unterschieden werden, da deren gemessene kinetische Energie unabhängig von der Höhe und Art ($h\nu$ oder e^-) der Anregungsenergie ist.

Augerelektronen sind wie die Photoelektronen elementspezifisch. Augerlinien weisen ebenfalls chemische Verschie-

bungen auf, die aber in der Regel nicht gleich denen der ESCA-Linien sind. In einigen Fällen kann man aus Peakform und Halbwertsbreite Informationen gewinnen. Manchmal gibt der sogenannte Augerparameter /169,170/ Auskunft, welche Verbindung vorliegt. Der Augerparameter α ergibt sich aus der Differenz der kinetischen Energien der intensivsten Augerlinie und der intensivsten Photoelektronenlinie:

$$\alpha = E_{\text{Kin}} (\text{Augerelektron}) - E_{\text{Kin}} (\text{Photoelektron})$$

2.2.3 Satellitenlinien und Multiplettaufspaltung

Auch bei Verwendung von monochromatisierter Röntgenstrahlung sind die Linien der Photoelektronen häufig von Satelliten begleitet oder erscheinen selbst als Multipletts. Auch diese Effekte können zur Elementidentifizierung herangezogen werden. Die Multiplettaufspaltung resultiert aus der Wechselwirkung von Rumpfelektronen mit den ungepaarten Elektronen der Valenzniveaus, d.h. sie tritt bei paramagnetischen, nicht aber bei diamagnetischen Verbindungen auf.

Zum Beispiel existieren bei Chrom nur in der sechswertigen Stufe (Elektronenkonfiguration $3d^0$) keine ungepaarten Elektronen, sodaß nur hier scharfe Photoelektronenlinien ohne Satelliten zu erwarten sind. So weist das Cr 2p $3/2$ -Signal von CrO_3 ($3d^0$) eine um ca. 0,8 eV geringere Halbwertsbreite auf als das von Cr_2O_3 ($3d^3$) /73/.

Informationen über den magnetischen Zustand oder den Valenzzustand von einigen Übergangsmetallen erhält man auch durch die Spin-Bahn-Aufspaltung der 2p-Niveaus. Bei den Chromoxiden hat Cr_2O_3 eine um 0,7-1,0 eV größere Spin-Bahn-Aufspaltung der 2p-Niveaus als CrO_3 /71,173/.

Angaben über Satelliten von Verbindungen der Übergangsmetalle

talle und seltenen Erden findet man u.a. in einem Artikel von Rao et al. /174/.

Weitere Ursachen für Satelliten sind Mehrfachanregung (shake-up Satelliten) und Mehrfachemission (shake-off Satelliten), denn nicht nach jedem Photoemissionsprozeß bleibt das Ion im Grundzustand zurück. Es besteht vielmehr auch die Wahrscheinlichkeit, daß es in einen angeregten Zustand gerät, wenn ein anderes Elektron des selben Atoms mit angeregt wird (Mehrfachanregung). Die Promotion eines Elektrons in ein energetisch höher liegendes Orbital bezeichnet man hier als einen shake-up Prozeß. Kommt es zur vollständigen Entfernung des Elektrons (Mehrfachemission), so spricht man von einem shake-off Prozeß (Abb. 2.1.3). Die Anregungsenergie für das zweite Elektron wird der kinetischen Energie des ursprünglichen Photoelektrons entnommen, d.h. die Satelliten erscheinen im Spektrum neben dem Hauptpeak auf der Seite niederer kinetischer Energie. Die Verschiebungen und relativen Intensitäten der shake-up Satelliten können ebenfalls bei der Verbindungsidentifizierung nützlich sein. Bei der Fe 2p 3/2-Emission von Eisenoxiden z.B. enthält Fe^{2+} einen um 6 eV und Fe^{3+} einen um 8,0 - 8,5 eV zu höherer Bindungsenergie verschobenen Satelliten /96,106/. Systematische Untersuchungen der Satellitenstrukturen an Übergangsmetallen findet man in Artikeln von Sugano /175/ und Offergeld /176/.

Shake-off Prozesse treten nur bei Verwendung hoher Anregungsenergien $h\nu$ auf.

Ein charakteristisches XPS-Spektrum weist einen stufenartigen Anstieg der Emission mit steigender Bindungsenergie der Elektronen auf. Dies ist eine Folge von Energieverlusten, die emittierende Photoelektronen durch Wechselwirkung mit anderen Elektronen im Oberflächenbereich des Festkörpers erleiden (z.B. durch Plasmonenanregung). Verlustspektren sind materialspezifisch und können unter Umständen zur Verbindungsidentifizierung herangezogen werden.

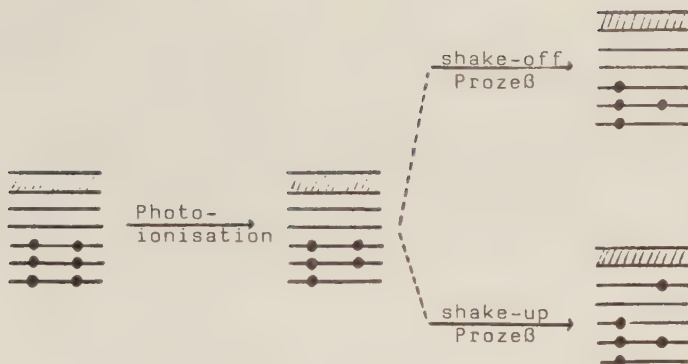


Abb. 2.1.3 Shake-up und shake-off Prozesse als Folge-reaktion der Photoionisation (aus /62/).

2.3 Informationstiefe

Da nur die Elektronen, die die Probe ohne Energieverluste verlassen können, zu den Linien im XPS-Spektrum beitragen, ist die bei der Messung erfaßte Schichtdicke durch die Austrittstiefe der Photo- und Augerelektronen mit den für ESCA-Messungen relevanten kinetischen Energien bis ca. 1500 eV gegeben und umfaßt ca. 10 - 15 Atomlagen. Die viel größere Eindringtiefe der anregenden Photonen ist nicht maßgeblich.

Die mittlere Austrittstiefe der Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie und der Probenmatrix ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen /52,177-184/.

2.4 Quantitative Analyse

Bei zwei übereinanderliegenden Schichten (A auf B) nimmt die Intensität der Linie des Grundmaterials B mit der Dicke x der aufgetragenen Schicht A gemäß Gl. 1) ab, während die Intensität der Linie der Auflage A gemäß Gl. 2) zunimmt.

$$1) \quad I(B) = I_0 e^{-x/\lambda \sin \alpha} \quad (1)$$

$$2) \quad I(A) = I_\infty (1 - e^{-x/\lambda \sin \alpha}) \quad (2) \quad \text{mit}$$

I_0 = Intensität von B (für $x=0$)

I_∞ = Intensität von A (für $x=\infty$)

α = Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysatorachse

λ = mittlere Austrittstiefe der Elektronen.

Diese Gleichungen können nur für homogene binäre Systeme angewandt werden. Bei den heterogenen Katalysatorsystemen können weder λ noch α angegeben werden. Da hier aber vor allem die relativen Konzentrationen der Elemente von Interesse sind, kann folgender Ausdruck verwendet werden in dem näherungsweise alle freien inelastischen Weglängen gleichgesetzt wurden.

$$c_i = s_i / \mu_i \cdot \left(\sum_i s_i / \mu_i \right)^{-1} \times 100$$

c_i = Konzentration eines Elements i in %

s_i = Produkt aus der Signalfläche und der am Ratemeter eingestellten Empfindlichkeit

μ_i = Wirkungsquerschnitt des entsprechenden Elektrons e_i des Elementes i (in dieser Arbeit wurden die von Scofield /133/ theoretisch berechneten Wirkungsquerschnitte verwendet).

Die so gewonnenen Oberflächenkonzentrationen besitzen also nur semiquantitativen Charakter, ergeben aber dennoch zufriedenstellende Aussagen bezüglich der Oberflächenzusammensetzung und Konzentrationsänderungen.

Die Bestimmung der Signalfäche erfolgte durch Ausschneiden und Wiegen der Peaks. Die Basislinie wurde dabei linear extrapoliert.

In die Intensität einer ESCA-Linie gehen folgende Größen ein:

- Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers (Transmissionsenergie, Detektorempfindlichkeit, geometrische Anordnung des Spektrometers),
- inelastische freie Weglänge des Elektrons in der Probenmatrix,
- Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines Photoelektrons (Röntgenflußdichte, Photoionisationsquerschnitte als Funktion der anregenden Strahlungsenergie).

2.5 Aufladungskorrektur

Werden nicht oder schlecht leitende Proben untersucht, kann der durch die Photoemission bedingte Elektronenentzug zu einer zeitlich konstanten elektrischen Aufladung der Probe führen, die wie ein Bremspotential auf die emittierenden Elektronen wirkt. Viele Möglichkeiten, diese Aufladung zu vermeiden oder wenigstens genau zu messen, wurden erprobt /185-192/. Eine Aufladungskorrektur kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden:

- Eichung gegen das C 1s-Signal der Kohlenstoffkontamination,
- Aufdampfen von Gold (im Monolagenbereich!) und Eichung gegen das Au 4f 7/2-Signal,
- Verwendung einer Komponente der zu untersuchenden Probe als Standard, von der man mit Sicherheit eine stabile Bindungsenergie erwarten kann. Bei Katalysatoren eignet sich hierzu oft das Trägermaterial (z.B. Al aus Al_2O_3).

3. Experimentelles und Apparaturaufbau

Die Anregung zum Bau dieser Apparatur war im wesentlichen dadurch gegeben, daß die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an SLP-Katalysatoren der BASF studiert werden sollte. Folgende Anforderungen wurden gestellt:

1. Die Oberflächenanalyse von Realkatalysatoren sollte möglich sein.
2. Die Katalysatoren sollten den realen Reaktionsbedingungen unterzogen werden können.
3. Die Katalysatoren sollten in einem Zustand untersucht werden, der dem Zustand im Moment der chemischen Reaktion nahe kommt, d.h. die Möglichkeit für "in-situ"-Messungen muß gegeben sein.

Wie schon in Kap. 2 erwähnt, ist ESCA die geeignete Methode zur Oberflächenuntersuchung von Realkatalysatoren, so daß der erste Teil der Apparatur eine XPS-Meßkammer sein mußte. Um die Anforderung Nr.2) erfüllen zu können, mußte ein produzierender Miniaturreaktor konstruiert werden, dessen Konzeption eine größtmögliche Annäherung an die Bedingungen der industriellen Styrolproduktion aufweist. Da für die Anwendung von XPS Ultrahochvakuum erforderlich ist, der Reaktor aber bei Atmosphärendruck und 600°C arbeitet, muß zwischen diesem und der UHV-Kammer ein Schleusensystem installiert werden, das den Probentransfer vom Reaktor zur Meßkammer im Vakuum, d.h. ohne Atmosphärenkontakt, ermöglicht.

Diese Aneinanderkopplung von zwei derart unterschiedlichen Systemen stellte sehr hohe Ansprüche an die Apparaturkonstruktion und die dabei verwendeten Werkstoffe.

Zuletzt sollte der speziell für die Untersuchung für Styrolkatalysatoren gebaute Miniaturreaktor nach Beendigung des Forschungsprojekts leicht abmontierbar sein und ein für andere Zwecke verwendbares System hinterlassen. Aus diesem Grunde hat die hier ausschließlich zur Schleusung notwen-

dige Pufferkammer alle Vorrichtungen, die man für eine übliche Präparationskammer benötigt. Der gesamte Reaktorteil ist lediglich über einen 4 1/2"-Flansch an die Pufferkammer angekoppelt.

3.1 UHV-Meßkammer

Auch die UHV-Meßkammer wurde so konstruiert, daß neben den speziellen XPS-Untersuchungen an den Styrolkatalysatoren auch weitere oberflächenspezifische Meßmethoden durchgeführt werden können. Flansche mit den passenden Größen und geometrischen Anordnungen für AES, UPS, SIMS und LEED-Anbau sind vorgesehen.

3.1.1 Aufbau der UHV-Meßkammer

Abb. 3.1.1 zeigt die verschiedenen Schnitte durch die drei Meßebenen sowie Vorder- und Rückansicht der Kammer. Die Bestückung und Instrumentierung der Kammer kann Abb. 3.1.1 entnommen werden.

Die geometrische Anordnung von Analysator und Röntgenröhre zueinander ist abweichend von der Norm nicht einem 90°-Winkel entsprechend, sondern nur ca. 60°, da es sich bei den zu untersuchenden Katalysatorproben um lose Schüttungen handelt, die nicht um 45° gedreht werden können.

3.1.2 Instrumentierung der Meßkammer

In Abb. 3.1.2 ist die Schaltung des analogen XPS-Systems als Blockschema dargestellt, das im wesentlichen die zur Anregung von Photo- und Augerelektronen nötige Erzeugung der Röntgenstrahlen (X-ray Control, X-ray Power Supply), die Analyse der kinetischen Energie der Elektronen (HA 100,

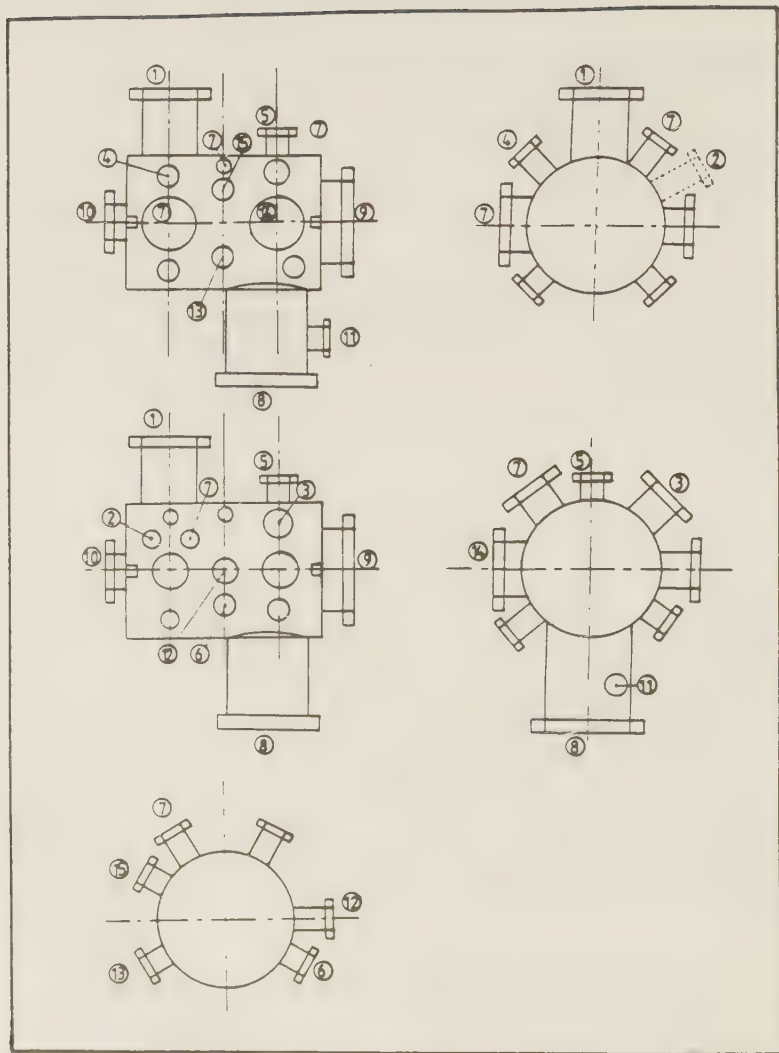


Abb. 3.1.1

Vorder- und Rückansicht der UHV-Meßkammer mit Schnittbildern durch die drei verschiedenen Meßebenen.

Zu Abb. 3.1.1:

- 1 Haibkugelanalysator mit Fokussierlinse
- 2 Röntgenröhre mit Mg-und Al-Doppelanode
- 3 Quadrupolmassenspektrometer
- 4 Sputterkanone
- 5 Rastersputterkanone
- 6 Ionisationsmanometer
- 7 Fenster
- 8 zu den Pumpen (Titansublimationspumpe und Turbomolekularpumpe)
- 9 HPLT-Manipulator mit 500mm z-Hub
- 10 zur Pufferkammer (Reaktor)
- 11 Bypass-Pumplinien
- 12 Belüftungsventil
- 13 Gaseinlaß
- 14 Lineardurchführung mit Heizquelle
- 15 elektrische Durchführung mit Goldquelle

HAC 5000) und die Elektronendetektion (Channeltron, Vorverstärker, Ratemeter, Schreiber) steuert (Kap. 3.1.2.1 - Kap. 3.1.2.3). Das gesamte XPS-System stammt von der Firma VSW (Vacuum Science Workshop).

3.1.2.1 Röntgenröhre

Die Röntgenröhre ist über eine Balgmuffe an die Meßkammer montiert. Dadurch wird ein linearer Hub von 50 mm in z-Richtung erlaubt, der die Möglichkeit bietet, die Röntgenröhre sehr nahe an die Probe heranzufahren. Dies gewährleistet optimale Signalintensität, da mit sinkendem Abstand zwischen Probe und Anode die Strahlungsdichte am Probenort

Analoges XPS-System :

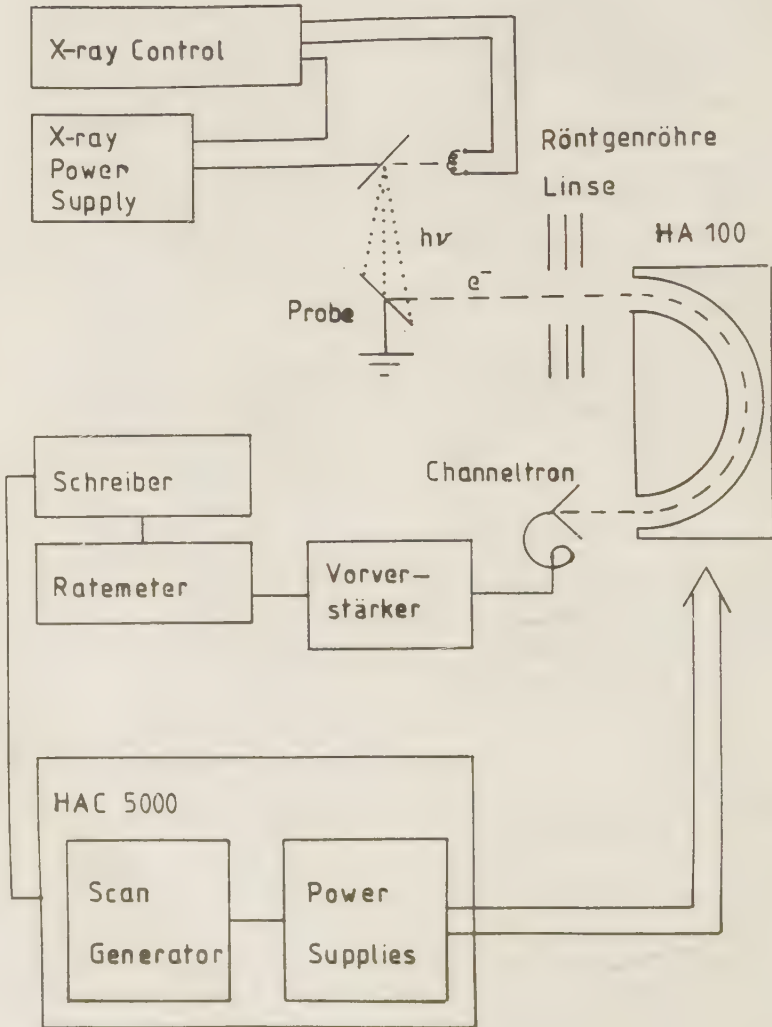


Abb. 3.1.2 Schaltung des analogen XPS-Systems (Firma VSW).

steigt.

Die nicht monochromatisierte Röntgenröhre besteht aus einer stabförmigen Kupferanode, deren abgeflachte Spitze auf der einen Seite mit Magnesium, auf der anderen Seite mit Aluminium als Anodenmaterial beschichtet ist. Die jeweils davor angebrachten Filamente emittieren Elektronen, die durch die angelegte Hochspannung auf die Anode beschleunigt werden. Beim Bremsen der hochbeschleunigten Elektronen im Metall der Anode entsteht Röntgenstrahlung, deren Frequenz und relative Intensität mit der angelegten Hochspannung steigt (Bremsstrahlung). Die charakteristische Röntgenstrahlung hängt von der Natur des Anodenmaterials ab. Je größer die Ordnungszahl des Anodenmetalls ist, desto größer wird die Intensität der Bremsstrahlung gegenüber der charakteristischen sein, je kleiner aber die Ordnungszahl des Anodenmetalls ist, desto geringer wird die Energie. Die Wahl des geeigneten Anodenmaterials muß also im Hinblick auf die experimentellen Anforderungen getroffen werden. Magnesium- und Aluminiumanodenbeschichtungen stellen in den kommerziellen ESCA-Geräten einen Kompromiß zwischen erreichbarer Strahlungsdichte am Probenort, der Halbwertsbreite und der Energie dar.

Bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen wird nur ein geringer Bruchteil der aufgebrachten Energie in Strahlung umgewandelt; der größte Anteil wird in Form von Wärme frei. Deshalb muß die Anode mit fließendem Wasser gekühlt werden (dies geschieht mit einem Umlauf-Kühlaggregat der Fa. Balzers). Die Kupferanode gestattet dabei optimale Wärmeübertragung. Die Abtragung oder das Schmelzen des Anodenmetalls macht sich durch das Auftreten von sogenannten "Geisterlinien" der $\text{Cu}(L\alpha)$ -Strahlung bemerkbar, die in definiertem Abstand $/118/$ zu den Mg- oder Al-Linien erscheinen. Zwischen Anode und Probe befindet sich eine $2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie, die die von der Anode gestreuten Elektronen abschirmt und einen Teil der Bremsstrahlung absorbiert. Zudem verhindert sie, daß Verunreinigungen von den Filamenten

und der Anode auf die Probe gelangen. Die Röntgenröhre wird zusätzlich differentiell gepumpt.

Die maximale Leistung liegt bei 750 Watt (entsprechend 15 kV x 50 mA). Es wurde aber bei allen Messungen nur mit einer Beschleunigungsspannung von 12,5 kV und einem Emissionsstrom von 20 mA gearbeitet, da der Betrieb bei hohen Leistungen die Lebensdauer des Anodenmaterials erheblich verkürzt.

3.1.2.2 Analysator

Verwendet wurde ein Elektronenan-Analysator (VSW; Typ HA100) mit zwei konzentrisch angeordneten Halbkugeln, zwischen denen eine Potentialdifferenz anliegt, und einem vorgeschalteten Bremsfeld (Linse). Die Linse bildet die Elektronen auf den Eintrittsspalt (4 x 10 mm) ab. Die mit gleicher Geschwindigkeit, aber unter verschiedenen Eintrittswinkeln den Eintrittsspalt passierenden Elektronen werden im elektrostatischen Feld zwischen den beiden konzentrischen Halbkugeln auf den Austrittsspalt fokussiert. Das aus Linse und Analysator bestehende System erlaubt zwei unterschiedliche Betriebsarten.

Zum einen kann die Transmissionsenergie E konstant gehalten werden. Dabei bleibt auch die Auflösung ΔE konstant. Die Empfindlichkeit ist proportional E^2/E_{Kin} . Dies hat den Vorteil, daß die quantitative Spektrenauswertung leicht gemacht wird und den Nachteil, daß im Bereich niederer kinetischer Energien der durch Sekundärelektronen ohnehin schon ansteigende Untergrund noch zusätzlich verstärkt wird. Die Transmission kann wahlweise entsprechend der Problemstellung auf 10 eV, 25 eV, 50 eV oder 125 eV eingestellt werden. Die Empfindlichkeit steigt mit zunehmender Transmissionsenergie, die Auflösung nimmt aber rapide ab.

Bei konstanter Transmissionsenergie werden die kinetischen

Energien der Elektronen durch Variation der Bremsspannung der vorgeschalteten Linse selektiert. Dieser für XPS-Messungen übliche Modus wird FAT (fixed analyser transmission) genannt.

Der zweite mögliche Betriebsmodus, der vor allem bei der Augerelektronenspektroskopie Verwendung findet, wird FRR (fixed retard ratio) bezeichnet. Hier erhält man ein Elektronenspektrum, indem sowohl die Bremsspannung der Linse als auch die Potentialdifferenz zwischen den Analysatorhalbkugeln entsprechend einem konstanten Bremsfaktor variiert wird. Man erhält eine konstante relative Auflösung $\Delta E/E$.

Die Spannungsversorgung von Linse und Analysator wird vom Analysatorkontrollgerät (VSW, Typ HAC 5000) geliefert. Dieses besitzt einen internen Scangenerator und kann sowohl die Bindungsenergie als auch die kinetische Energie der Elektronen digital anzeigen. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß mangelhafterweise die Elektronenaustrittsarbeit des Analysators nicht intern mitberechnet wird. Dies reicht besonders dann zum Nachteil, wenn beim Auftreten von reaktiven Gasen oder durch das Ausheizen die Austrittsarbeit verändert wird und deshalb neu bestimmt werden muß. Zudem zeigte sich, daß die Austrittsarbeit des Analysators in Abhängigkeit der verwendeten Transmissionsenergie um bis zu 0,4 eV variierte.

Zur Kalibrierung des Spektrometers wurden Spektren von Cu, Ag und Au aufgenommen und mit Eichwerten vom National Physical Laboratory /193/ verglichen. Es ergab sich unter Berücksichtigung der oben genannten Verschiebungen Übereinstimmung im Bereich von $\pm 0,1$ eV. Bei den Messungen wurden die Spektren je nach Problemstellung und Anforderung mit folgenden Einstellungen gefahren.

Übersichtsspektren (zur qualitativen Erfassung der vorhandenen unbekannten Elemente)

Scan: 900 - 0 eV

Transmissionsenergie: 125 eV

Zeitkonstante: 1S

Geschwindigkeit: 1 eV/S

Einzelepektren (zur quantitativen Analyse sowie zur Erfassung von chemischen Verschiebungen)

Scanbreite: 30 eV

Transmissionsenergie: 50 eV/25 eV

(Wegen eines Fehlers in der magnetischen Abschirmung des Mu-Metallgehäuses des Analysators konnten keine Spektren bei der mit bester Auflösung operierenden Transmissionsenergie von 10 eV aufgenommen werden)

Zeitkonstante: 300 mS

Geschwindigkeit: 0,1 eV/S oder 0,01 eV/S

Innerhalb einer Meßreihe wurden Zeitkonstante und Geschwindigkeit bei gleichen Elementen nicht verändert.

3.1.2.3 Detektion

Der durch den Austrittsspalt des Analysators fließende Elektronenstrom beträgt nur ca. 10^{-16} - 10^{-14} Ampere. Dieser wird mit einem Channeltron um den Faktor 10^7 - 10^8 verstärkt. Dies wird durch das Anlegen einer Spannung an die Enden des Multipliers von 2kV bis maximal 3 kV erreicht, wobei eine Elektronenkaskade an den speziell beschichteten Glaswänden ausgelöst wird. Der Output des Multipliers, eine Reihe von Pulsen, wird über den direkt angeschlossenen Vorverstärker zum Ratemeter geführt. Die über einen extern einstellbaren Schwellwert (Minimierung des Grundrauschens) eintreffenden Pulse werden hier in Standardsignale überführt und aufsummiert. Schließlich wird die erhaltene Zählrate (counts/sec) gegen die Bindungsenergie, bzw. gegen die kinetische Energie der Elektronen auf einem Schreiber (Hewlett Packard 7044A) aufgetragen.

3.1.2.4 Ionenkanonen

Zum Sputtern der Probe wurde eine Argon-Ionenkanone (VG; Typ AG1) eingebaut.

In der Meßebene zusammen mit dem Massenspektrometer wurde eine rasterbare Ionenkanone (3M; Typ 432) installiert, die mit einer eigenen direkten Gaszufuhr versehen ist.

3.1.2.5 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer diente im Rahmen dieser Untersuchungen lediglich zur Restgasanalyse und zur Lecksuche beim Apparaturaufbau. Thermische Desorptionsspektroskopie ist an Katalysatorschüttungen nicht ohne weiteres möglich. Bei dem Gerät handelt es sich um ein Quadrupolmassenspektrometer (VSW; Mass Analyst 200) mit einem Meßbereich bis zu 200 amu. Es arbeitet nach dem Prinzip der Massentrennung durch massenabhängige Schwingungen der Ionen in einem hochfrequenten Quadrupolfeld /194,195/.

3.1.2.6 Probenheizung

Zur Probenheizung im UHV wurde ein kleiner Ofen konstruiert, der auf eine Lineardurchführung mit 100 mm Hub montiert wurde, sodaß der Ofen bei Gebrauch an die im Kammerzentrum befindliche Probe herangefahren werden konnte. Der Ofen besteht aus einer Keramikscheibe mit vier zur Halterung dienenden Edelstahlstehern und zwei stromführenden Molybdänstehern, die von sechs kreisförmig übereinander angeordneten Wolframfilamenten umwickelt sind. Zur Wärmeabschirmung sind Scheibe und Wolframfilamente mit einem dünnen Edelstahlmantel umgeben.

Die Stromzufuhr erfolgte über eine separat angeflanschte elektrische Durchführung (drei Leiter, maximal 40 A), die über bewegliche Kupferlitzen mit dem Ofen verbunden sind. Die Abb. 3.1.3 zeigt die Aufsicht (a) und die Seitenansicht (b) des Ofens.

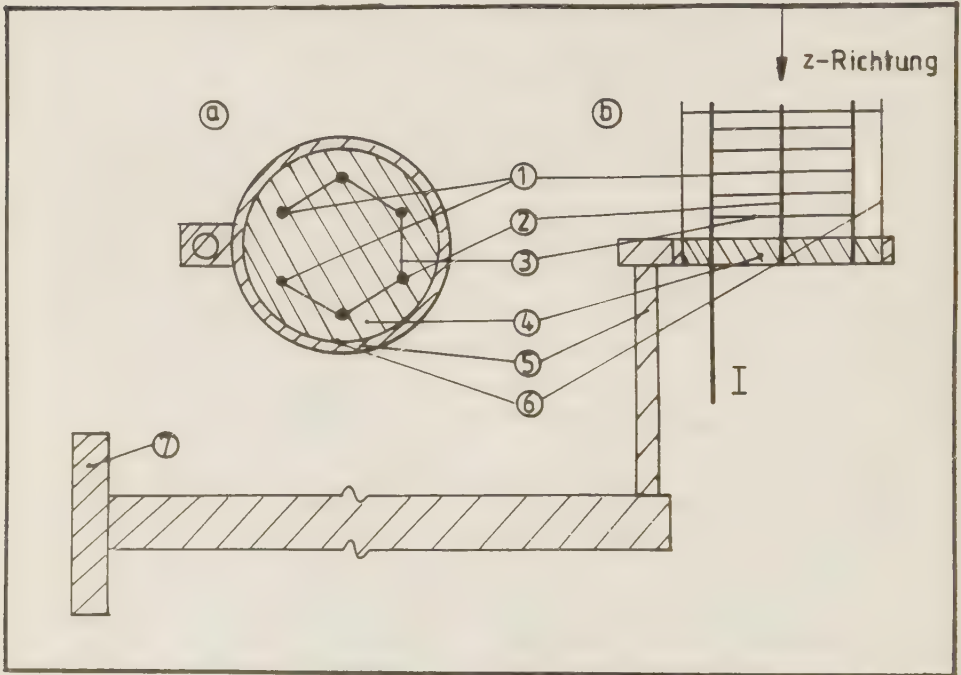


Abb. 3.1.3 Die auf einer Schiebedurchführung befestigte Probenheizung

- 1 Molybdänsteher
- 2 Edelstahlsteher
- 3 Wolframdrähte
- 4 Keramikscheibe
- 5 Edelstahlhalterung
- 6 Edelstahlmantel
- 7 Miniflansch, auf die Schiebedurchführung montiert.

3.1.2.7 Goldquelle

Die für die Probenheizung nötige elektrische Durchführung diente gleichzeitig als Halterung für die Goldquelle. Diese besteht lediglich aus einer zwischen zwei stromführenden Molybdänstehern angebrachten Wicklung aus Wolframdraht, in die ein Stück Goldband eingeflochten wurde. Eine Heizleistung von ca. 8 A x 1 V genügte, um das Gold zum Verdampfen zu bringen.

Eine Lochblende aus Edelstahlfolie vor der Goldquelle verhindert das Bedampfen der Meßkammer und deren Instrumentierung mit Gold. Das direkt gegenüberliegende Ionisationsmanometer wurde mit einem zusätzlichen Shutter versehen. Die Stromversorgung für Goldquelle und Ofen liefert ein Systron Donner Netzgerät (maximal 17,5 V und 50 A).

3.2 Präparationskammer / Pufferkammer

Wie in den Abbildungen 3.3.2 und 3.4.1 ersichtlich ist, handelt es sich bei dieser Kammer um ein kommerzielles Doppelkreuz mit sechs 4 1/2"-Flanschen. Sie ist über ein Balgzugschieberventil mit der Meßkammer verbunden und wird im geschlossenen Zustand wie eine UHV-Kammer auf einen Restgasdruck von 10^{-8} mbar gepumpt.

Am oberen Flansch ist der Reaktor anmontiert, während am gegenüberliegenden Flansch unten ein Transfermechanismus mit einem Hub von 180 mm befestigt ist, der das Absenken des Reaktorrohres aus dem vorevakuierten Reaktor in die Pufferkammer ermöglicht. Die in das Reaktorrohr eingebauten Katalysatorproben (Abb. 3.4.2) können auf diese Weise in das Kammerzentrum, d.h. in eine "Abholstellung" für den Manipulator gebracht werden.

Die Vorder- und Rückseite des Doppelkreuzes ist je mit einem Fenster versehen, damit der Probentransfer beobachtet werden kann. Am sechsten Flansch ist ein Knie befestigt,

das alle für eine UHV-Präparationskammer nötigen Utensilien entsprechend Abb. 3.3.1 enthält (Gaseinlaßsystem, Druckmessung, Pumpen, Bypass usw.).

Die Abdichtung vom Doppelkreuz zum Reaktorraum erfolgt über eine Vitondichtung, die auf einem Konus angebracht ist, der mit dem Hubmechanismus entsprechend Abb. 3.4.1 in das in das Doppelkreuz eingeschweißte Konusgegenstück gepreßt werden kann. Die Außenwand des Doppelkreuzes wurde an dieser Stelle mit wasserdurchströmten Kupferrohren zusammen mit Kupferlitzen zur Kühlung der Dichtung umwickelt (Reaktionstemperatur im Reaktor: 600-620°C!).

Wie schon erwähnt, kann das Doppelkreuz nach Entfernung des Reaktors wie eine Standard-Präparationskammer verwendet werden. Auf den zum Hubmechanismus gehörigen Konus kann anstelle des Reaktorrohres jede beliebige andere Probenhalterung geschraubt werden (z.B. Probenstapler für mehrere verschiedene Proben u.ä.). Wird der obere Flansch dann mit einem Übergangsstück (CF→KF) versehen und mit einem vitongedichteten Blindflansch verschlossen, so dient der Raum zwischen Konus und Blindflansch als Schleuse (Schnellverschluß beim Probenwechsel und Probeneinbau). Je nach Problemstellung können anstelle des hier verwendeten Reaktors Reaktionszellen anderen Typs angeflanscht werden.

3.3 Gesamtes Vakuumsystem

3.3.1 Aufbau und Zubehör

In Abb. 3.3.1 ist die gesamte Apparatur schematisch dargestellt.

Meß- und Präparationskammer sind miteinander durch ein Balgzugschieberventil verbunden. Beide Teile verfügen über

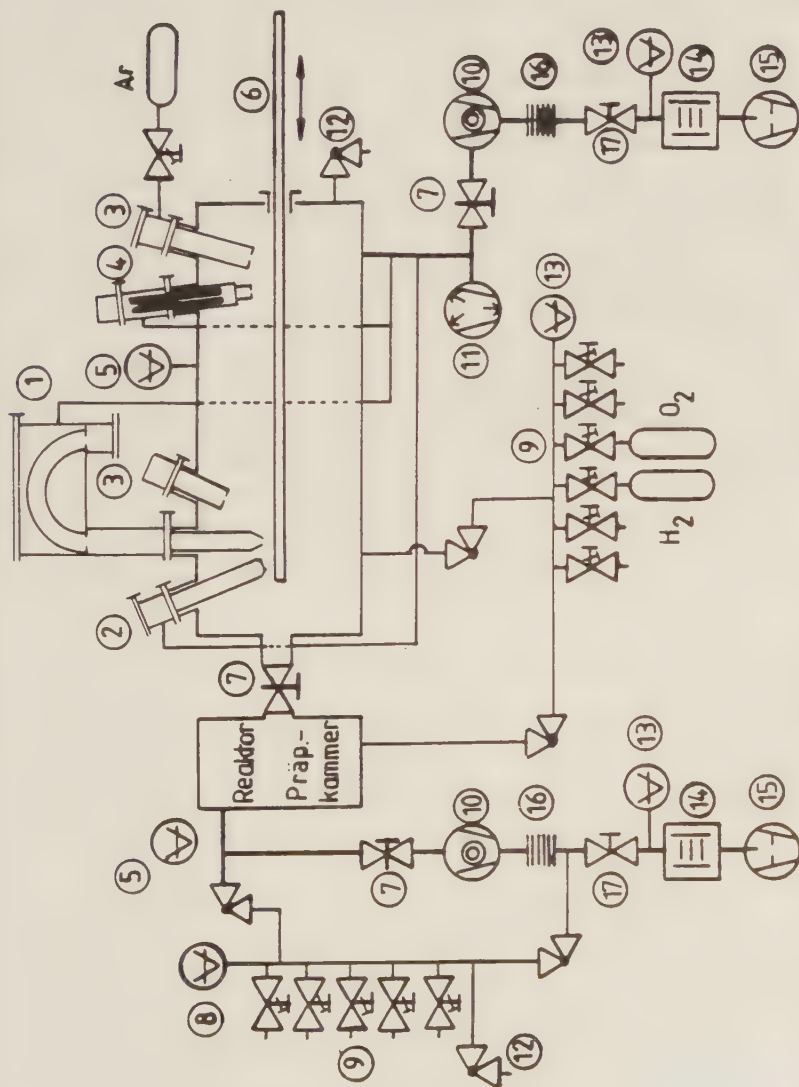


Abb. 3.3.1 Schematische Darstellung der gesamten Apparatur.

Zu Abb. 3.3.1:

- 1 Halbkugelanalysator mit Fokussierlinse
- 2 Röntgenröhre mit Mg-und Al-Doppelanode
- 3 Ionenquellen
- 4 Quadrupolmassenspektrometer
- 5 Ionisationsmanometer
- 6 HPLI-Manipulator mit 500mm z-Hub
- 7 Balgzugschieberventil
- 8 Druckdose
- 9 Feindosierventile
- 10 Turbomolekularpumpe
- 11 Titansublimationspumpe
- 12 Belüftungseckventile
- 13 Pirani-Leitfähigkeitsmanometer
- 14 Zeolithadsorptionsfallen
- 15 Drehschieberpumpen
- 16 Wellschläuche
- 17 Membranventile

ein eigenes Pumpsystem, eigene Belüftungsventile und eigene Druckmessung.

Das Pumpsystem besteht aus einer Hintereinanderschaltung von Turbomolekularpumpe (TPU 270/Balzers bzw. TPU 110/Balzers) und Drehschieberpumpe (E2M18/Edwards bzw. E2M12/Edwards). Zwischen diesen befinden sich jeweils eine Zeolithadsorptionsfalle und ein Membranventil.

Für eine zusätzliche Druckverbesserung in der Meßkammer sorgt eine wassergekühlte Titansublimationspumpe, die in einem 6"-T-Stück zwischen Meßkammer und Turbomolekularpumpe montiert ist.

Beide Turbomolekularpumpen können mit Balgzugschieberventilen von den Kammern abgetrennt werden.

Zur Druckmessung in den Kammern dienen Ionisationsmanometer.

Die Vordrücke an den Drehschieberpumpen wie auch der Druck im Gaseinlaßsystem der Meßkammer werden mit Pirani-Leitfähigkeitsmanometern gemessen. Der Druck im Gaseinlaß der Präparationskammer wird mit einer Druckdose (Kontron) bestimmt.

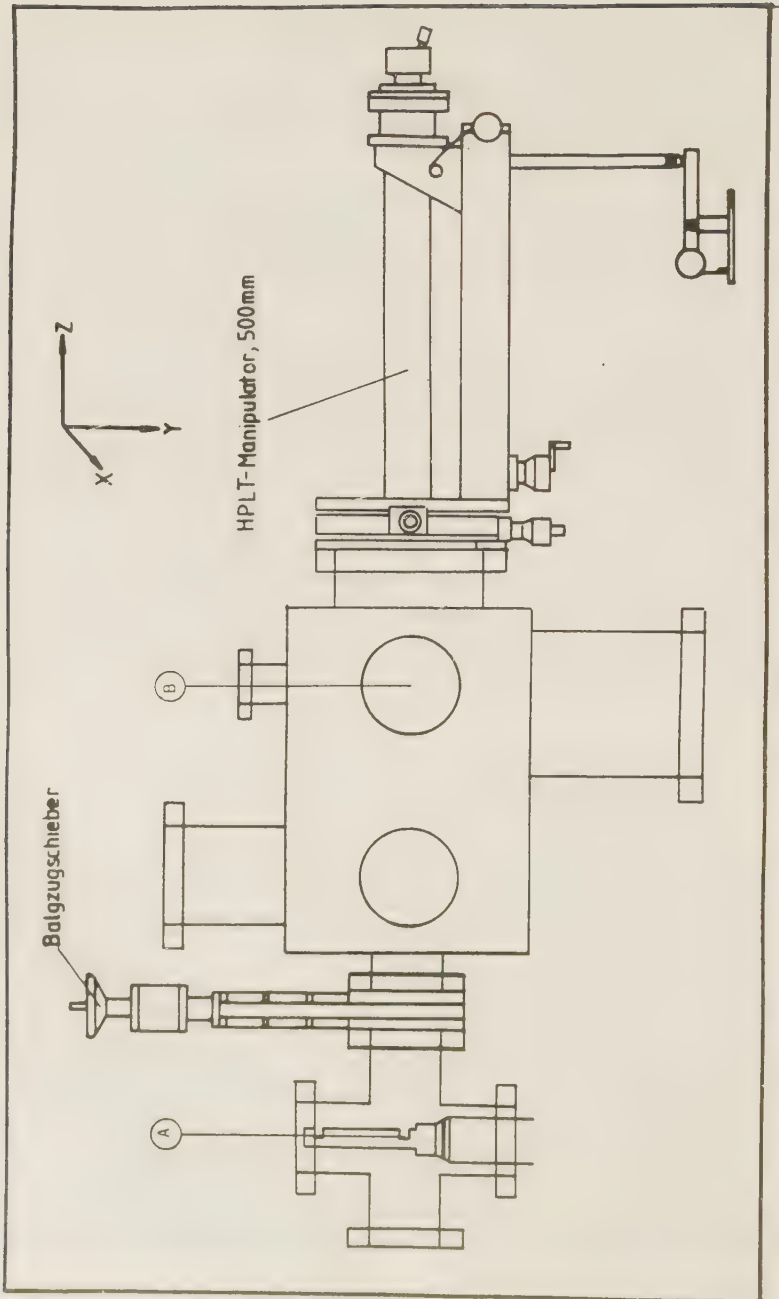
Der Gaseinlaß der Meßkammer ist mit sechs Feindosierventilen bestückt und kann über einen mit Eckventilen versehenen Bypass mit der Turbomolekularpumpe der Präparationskammer vorgepumpt werden. Der Gaseinlaß der Präparationskammer enthält fünf Feindosierventile und wird über einen absperrenbaren Bypass mit der Drehschieberpumpe vorevakuiert.

An der Meßkammer werden Röntgenröhre, Massenspektrometer und Analysator mit separaten Bypass-Pumplinien versorgt, die direkt in den Raum (I-Stück) der Titansublimationspumpe führen.

Die Meßkammer kann mit einem Ausheizkasten mit fünf Heizelementen (Gesamtleistung: 6kW) komplett bis zu 250°C ausgeheizt werden. Der Restgasdruck liegt bei 5×10^{-11} mbar. Das Ausheizen der Präparationskammer erfolgt mit Heizbändern. Der Restgasdruck beträgt hier 10^{-8} mbar.

3.3.2 Probentransfersystem

Die im Reaktor ablaufende Reaktion wird durch Verschließen des Gaseinlaßrohres mit einem Faltenbalgventil gestoppt. Durch den mit einem Dreiweghahn versehenen Gasauslaß des Reaktors wird dieser mit einer Drehschieberpumpe (E2M8/Edwards) vorevakuiert. Anfallende Reaktionsgase (Wasserdampf, Ethylbenzol, Styrol usw.) werden dabei in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert. Nach ca. 10 Minuten Pumpzeit wird der Gasauslaß des Reaktors ebenfalls mit einem Faltenbalgventil verschlossen. Das Reaktorrohr mit den Katalysatorproben kann nun mittels des Hubmechanismus in die Pufferkammer auf Manipulatorhöhe abgesenkt werden. In diesem geöffneten Zustand kann nun ein



Restgasdruck von 10^{-5} mbar erreicht werden. In der über den Balgzugschieber angekoppelten Meßkammer wird nun ebenfalls ein Gegendruck von 10^{-5} mbar mit Argongas eingestellt und der Balgzugschieber geöffnet. Der eingestellte Druckausgleich verhindert weitgehend das Einströmen von Reaktionsgasen. Mit dem Manipulator, der mit einer speziell für die Probenöpfchen konstruierten Greifvorrichtung versehen ist (Abb. 3.3.3 und Abb. 3.4.3), kann nun die Katalysatorprobe (Schüttung) aus dem in die Pufferkammer abgesenkten Reaktorrohr herausgenommen und in die Meßkammer gezogen werden. Mit dem 500 mm langen Hub des Manipulators (in z-Richtung) kann die Probe aus dem Zentrum der Pufferkammer in alle drei Meßebenen der UHV-Kammer gebracht werden. Abb. 3.3.2 zeigt den Probentransfer von der Pufferkammer (A) bis zur letzten Meßebene (B).

3.3.3 Manipulator

Es wurde ein HPLT-Manipulator (high precision long travel) der Fa. VG mit einem Hub von 500 mm verwendet. Wegen des besonders großen Hubs entlang der Manipulatorachse sind Durchführungen jeder Art (Thermoelement, Probenheizung- und Kühlung) nicht wie bei den üblichen Manipulatoren vor, sondern hinter dem Membranbalg angebracht, sodaß sich die zur Probenhalterung führenden Kabel und Drähte zusammen mit der Probe als feste Einheit entlang der Manipulatorachse bewegen. Am Flansch zur Kammer ist ein X-Y-Schlitten mit Mikrometerschrauben montiert. Die Vektorsumme aus x- und y-Bewegung beträgt maximal nur 10 mm.

Die x- und y-Position kann mit einer Genauigkeit von 0,01 mm, die z-Position mit 0,1 mm reproduziert werden. Eine Rotationsdurchführung ermöglicht eine volle Umdrehung um $\pm 180^\circ$.

Da der Manipulator in Horizontalstellung an die Kammer geflanscht wurde, mußte zum Gewichtsausgleich ein mit einer

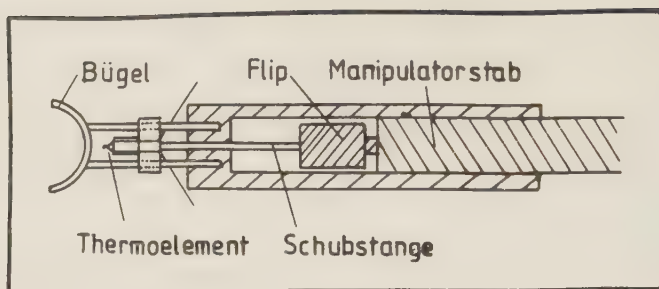


Abb. 3.3.3 Manipulatorkopf

speziellen elastischen Feder geführter Hebelarm (Abb. 3.3.2) angebracht werden. Dieser wurde zur Schonung der Feder während des Ausheizens gegen eine starre Halterung ausgetauscht. An die Manipulatorspitze wurde ein speziell für die Katalysatortöpfchen konstruierter Manipulatorkopf (Abb. 3.3.3) geschraubt. Dieser besteht aus einem kleinen Bügel, der unter die "Henkel" der Proben­töpfchen (Abb. 3.4.3) paßt. Mit dem Flip des Manipulators, einer kleinen Schubstange mit 12 mm Hub, kann das Thermo­element entlang einer Führung in die Katalysatorschüttung geschoben werden.

3.4 Reaktor

3.4.1 Anforderungen an die Reaktorkonstruktion

Beim Aufbau der gesamten Apparatur zur Oberflächenanalyse an Realkatalysatoren stand die Konstruktion des Mikroreaktors, der sowohl nach chemischen wie auch nach vakuumtechnischen Gesichtspunkten einwandfrei arbeiten sollte, im

Mittelpunkt. Außerdem sollte die Schleusung, aber auch die Katalysatorbeschickung leicht zu handhaben sein. Folgende Punkte waren Voraussetzung bei der Reaktorkonstruktion:

- 1.) Es sollte eine größtmögliche Annäherung an die Bedingungen des isothermen Styrolverfahrens der BASF im industriellen Maßstab gewährleistet sein. Dies stellte besonders hohe Anforderungen an die Reaktorkonstruktion bezüglich der Größenausmaße des Miniaturreaktors.
- 2.) Wegen der Ankoppelung an ein UHV-Meßsystem mußte der Reaktor wenigstens HV-Kompatibilität aufweisen. Unter Anbetracht der Reaktionsbedingungen, nämlich der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffgasen und Wasserdampf bei Atmosphärendruck und bei 600-620°C stellte dies sehr hohe Ansprüche an die Wahl der verwendeten Bau- und Dichtmaterialien.

Die kommerziell erhältlichen Mikroreaktoren erfüllen diese Anforderungen nicht.

Gebaut wurde ein Reaktor vom Typ des isothermen Festbettreaktors mit kontinuierlicher Reaktionsführung. Sämtliche Bauteile sind aus V2A-Stahl. Als Dichtmaterial erwies sich versilbertes Kupfer am geeignetsten.

Um dem 1. Punkt (oben) genüge leisten zu können, sollte nicht nur der Katalysator selbst, sondern auch das zugeführte Gasgemisch (Ethylbenzol und Wasserdampf) auf die Reaktionstemperatur von 600°C aufgeheizt werden.

Die Gaszufuhr sollte kontinuierlich sein, was eine pulsationsfreie Dosierung und Verdampfung der flüssigen Ausgangsprodukte voraussetzte. Dies erforderte ein spezielles Gaszufuhrsystem mit Vorverdampfung.

Der Mikroreaktor wird analog den in der BASF angewandten Versuchsreaktoren mit einer Alkalicarbonatschmelze ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ /196/) auf Temperaturen bis zu maximal 630°C geheizt.

Aus reaktionskinetischen Untersuchungen ist bekannt, daß

mit zunehmender Kontaktzeit und Reaktionstemperatur der Umsatz steigt, die Selektivität aber sinkt /172/. Deshalb wurde der die Belastung bestimmende LHSV-Wert (liquid hourly space velocity) auf

0,5 ml Ethylbenzol/(ml Katalysator x Stunde) festgelegt. Ethylbenzoldosierung und Katalysatorfüllmenge wurden dahingehend auf 14 ml Katalysator bei einer stündlichen Zufuhr von 7 ml flüssigem Ethylbenzol bestimmt. Darüber hinaus erlaubt das Dodiersystem eine Variation des LHSV-Wertes zwischen 0,3 und 0,5. Die Mischungsverhältnisse Ethylbenzol/Wasser können 2:1, 1:1 und 1:2 eingestellt werden.

Weiterhin mußte bei der Konstruktion berücksichtigt werden, daß das zugeführte Gas vor dem Eintritt in das Reaktorrohr auf 600°C gebracht wird, sich aber nur möglichst kurze Zeit in diesem Temperaturbereich aufhält, um vor dem Kontakt mit dem Katalysator ein Cracken der Edukte an den Rohrwänden zu vermeiden. Länge und Rohrdurchmesser der Gaszufuhrleitung wurden zusammen mit Herrn Dr. E. Ambach, BASF, so berechnet, daß das Gasgemisch aus je 7 ml Wasser und Ethylbenzol bei 600°C mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1,8 m/s eine akzeptable Verweilzeit vorweist. Beim Gasauslaß mußte darauf geachtet werden, daß das Reaktionsgemisch in einem möglichst starken Temperaturgefälle auskondensiert werden kann, um eine Polymerisierung des Styrols zu verhindern.

Die Forderung nach konstant isothermer Beheizung ohne Temperaturgradient entlang des Reaktorrohres konnte nicht erfüllt werden. Obwohl das Reaktorrohr entlang seiner vollen Länge von der 600°C heißen Alkalicarbonatschmelze umgeben war, kam es zu einem nicht vernachlässigbaren Wärmeentzug durch die zunehmende Masse am Rohrende (Abb. 3.4.1), sodaß ein Temperaturgefälle nicht vermieden werden konnte. Auch die Aushöhlung der Edelstahlflansche zur Verringerung der Masse half hier nicht. Die Verwendung einer Alkalicarbonatschmelze um isothermes Heizen zu gewährleisten, bewähr-

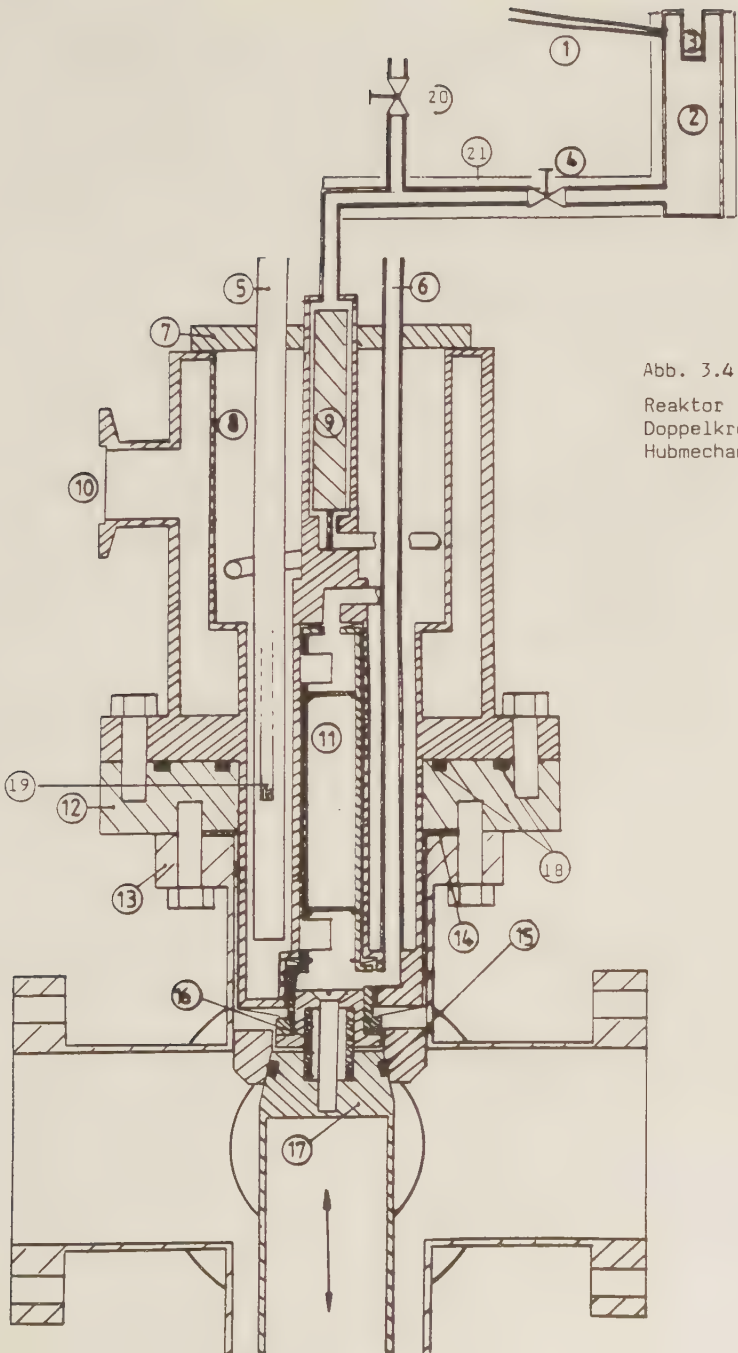


Abb. 3.4.1
Reaktor (mit
Doppelkreuz und
Hubmechanismus).

Zu Abb. 3.4.1:

- 1 Kapillaren
- 2 Verdampfer
- 3 Temperaturmessung
- 4 Faltenbalgventile
- 5 Edelstahltauchheizer
- 6 Gasauslaß
- 7 Abdeckung des Schmelzbades
- 8 Alkalicarbonatschmelze
- 9 Füllkörper
- 10 KF-Flansch
- 11 Reaktorrohr
- 12 Reduzierflansch
- 13 Doppelkreuz als Pufferkammer
- 14 versilberte Kupferdichtung
- 15 Viton-O-Ring
- 16 Keramikrohr
- 17 Schaft, zum Hubmechanismus gehörig
- 18 Golddrahtdichtungen
- 19 Thermoelement (in einem Edelstahlschaft)
- 20 Belüftungsventil
- 21 Heizkabelumwicklung.

te sich nicht. Zudem führte die Schmelze unnötigerweise noch starke Korrosionsprobleme mit sich, die die Lebenszeit des Reaktors erheblich verkürzen.

Eine verbesserte Version des Reaktors verzichtet auf die Salzschmelze und verwendet elektrische Heizung über Drähte.

3.4.2 Reaktoraufbau und Gasdurchfluß

Abb. 3.4.1 zeigt einen Schnitt durch den an das Doppelkreuz angeflanschten Reaktor. Das mit Katalysator gefüllte Reaktorrohr (11) im Zentrum ist von der Salzschnelze (8) umgeben, die mit zwei U-förmigen Edelstahltauchheizern (5) mit einer Leistung von je 1 kW auf ca. 620°C geheizt wird. Ein in einem Edelstahlschaft steckendes Thermoelement (CrNi-AlNi) (19) mit variabler Eintauchtiefe dient der Temperaturmessung. Dieses ist mit den Tauchheizern über ein Temperaturregelgerät gekoppelt. Die Konstanthaltung der Temperatur erfolgt durch automatische Zubzw. Abschaltung einer Zusatzlast (4 A) zu einer vorgegebenen Grundlast (5 A).

Das im Verdampfer (2) auf ca. 300°C vorgewärmte Gasgemisch wird in dem als Wendel durch die Schnelze führenden Gas-einlaß auf die Reaktionstemperatur (600°C) gebracht und strömt dann durch das auf gleicher Temperatur liegende Reaktorrohr.

Der Gasauslaß führt ebenfalls durch die Schnelze nach außen.

Das Reaktorrohr ist auf den zum Hubmechanismus der Pufferkammer gehörigen Rohrschaft (17) geschraubt und kann in diese abgesenkt werden. Zur thermischen Isolierung befindet sich zwischen Reaktorrohrverschraubung und Schaft ein Keramikstück (16). Das Salzbad wird im oberen Teil des Reaktors nach außen hin durch einen pumpbaren Hohlraum (10) thermisch isoliert.

Abb. 3.4.2 zeigt das Reaktorrohr. An den mit "P" gekennzeichneten Aussparungen befinden sich die Probenentöpfchen (Abb. 3.4.3). Der Zwischenraum "F" ist mit 13,4 ml Katalysatorsplitt gefüllt.

Diese Probenanordnung war so gedacht, daß das obere Probenentöpfchen den Reaktoreingang, das untere den Reaktorausgang simulieren sollte. Die am Ausgang angebrachte Kataly-

satorprobe ist im Vergleich zu der am Reaktoreingang nicht nur den Edukten, sondern einem Gemisch aus Edukten, Produkten und Nebenprodukten (vor allem einem erhöhten CO_2 -Partialdruck) ausgesetzt. Man erwartete sich von dieser Probenanordnung also Auskünfte über das Reaktionsprofil entlang der Strömungsrichtung im Reaktorrohr. Bei den später durchgeführten Messungen an den oben und unten angebrachten Proben stellte sich aber heraus, daß derartige Auskünfte nicht gewonnen werden konnten, sodaß das tatsächliche Verhalten entlang des gesamten Reaktorrohres eher dem eines Reaktoreinganges entspricht.

Bei den Probentöpfchen (Abb. 3.4.3) handelt es sich um Edelstahlringe, die mit zum "Greifer" des Manipulatorkopfes passenden Henkeln versehen sind. Den Boden des Töpfchens bildet ein feinmaschiges Edelstahlnetz, das auf zwei Haltestangen aufliegt. An der Frontseite des Töpfchens befindet sich eine Bohrung, durch die das am Flip des Manipulators angebrachte Thermoelement in die Katalysatorschüttung geführt werden kann. Ein Töpfchen faßt ein Schüttvolumen von 0,5 ml Katalysatorsplitt. Um bei der Messung keine Eisensignale des Edelstahls zu bekommen, wurden beide Töpfchen vergoldet.

Abb. 3.4.4 zeigt das gesamte Flußschema des Reaktorteils. Die Dosierung der flüssigen Ausgangsprodukte Ethylbenzol und Wasser erfolgt mittels einer Infusionspumpe (Typ 107, Ole Dich). Auf dieser können drei Spritzen (100 ml, 50 ml oder 25 ml) montiert werden. Mit einem Schrittmotor werden deren Kolben mit fast stufenlos einstellbarer Vorschubgeschwindigkeit (36 Einstellungen) eingedrückt. Über zwei Kapillaren werden die Flüssigkeiten in den Verdampfer befördert. Die Kapillaren führen mit einem Neigungswinkel von ca. 45° in den Verdampferkörper hinein, sodaß eine Tropfenbildung vermieden wird. Ein kontinuierlich fließender Flüs-

Abb. 3.4.2

Reaktorrohr
querschnitt

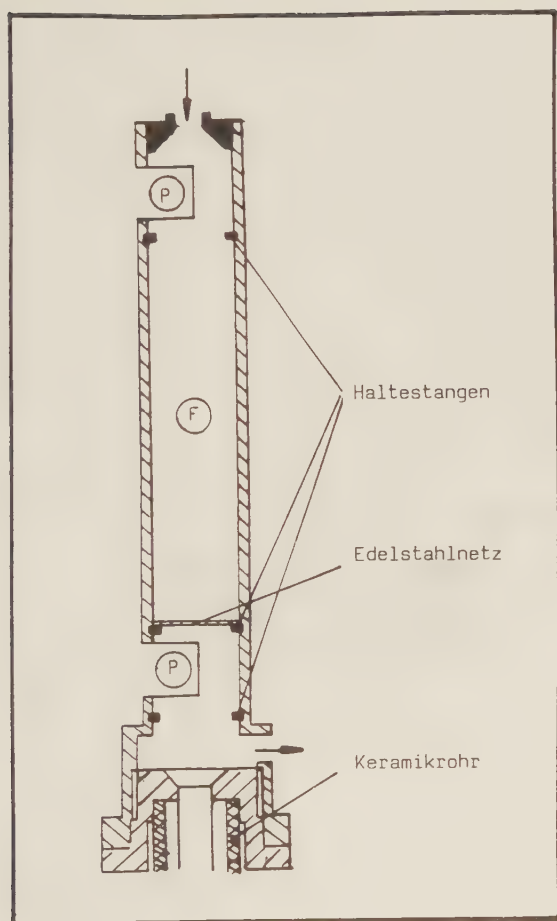
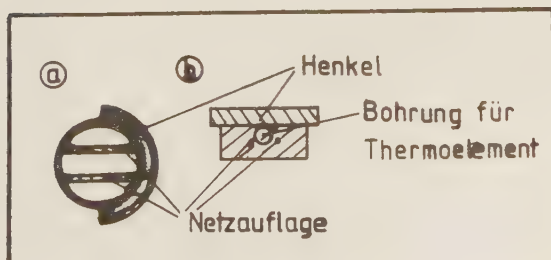


Abb. 3.4.3

Proben-
töpfchen

- a) von oben
- b) von vorne



Zu Abb. 3.4.4

- 1 Spritzen
- 2 Kapillaren
- 3 Verdampfer
- 4 Faltenbalgventile
- 5 Reaktor
- 6 Wasserkühlung
- 7 Dreiweghahn
- 8 LN₂-Falle
- 9 Drehschieberpumpe
- 10 Dreihalskolben.

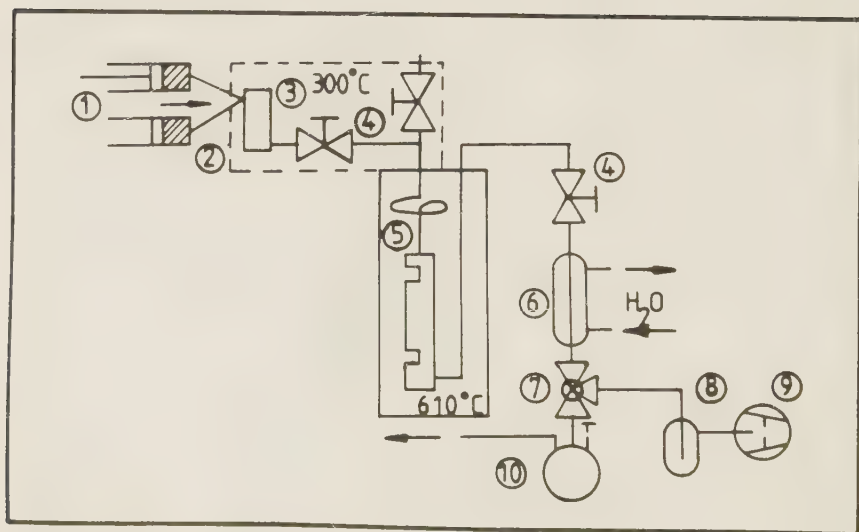


Abb. 3.4.4 Reaktor mit Flußschema.

sigkeitsfilm entlang der Innenwand des Verdampfers gewährleistet eine pulsationsfreie Verdampfung. Zur besseren Durchmischung von Ethylbenzol und Wasserdampf ist der Verdampfer mit Maschendrahttringen gefüllt. Das Gasgemisch wird vom Verdampferausgang über ein Faltenbalgventil (Nupro) in den Gaseinlaß des Reaktors geleitet. Ein zweites, in T-Stellung angebrachtes Faltenbalgventil dient der Reaktorbelüftung in Strömungsrichtung (um ein Aufwirbeln des Katalysatorssplitts zu verhindern). Verdampfer, Ventile und Rohrleitungen werden bis zum Reaktor hin durch eine dichte Umwicklung mit Heizkabeln auf einer Temperatur von 300°C gehalten. Die Heizleistung kann stufenlos bis zu maximal 200 W pro Heizkabel mit einem Leistungsregler eingestellt werden. Die Temperatur im Verdampfer kann mit einem Hg-Thermometer, das in einer in den Verdampferzylinder hineintragenden Buchse steckt, kontrolliert werden.

Das aus dem Reaktor austretende Reaktionsgasgemisch strömt über ein Faltenbalgventil durch ein Edelstahlrohr, in dem es zur Kondensation kommt. Eine zum vollständigen Kondensieren angebrachte Wasserkühlung erwies sich als überflüssig. Über einen Dreiweghahn gelangt das Kondensat in einen Dreihalskolben. Die gasförmigen Produkte wurden abgeführt und keiner weiteren Analyse unterzogen. Beim flüssigen Produktgemisch wurde aus der leicht abtrennbaren organischen Phase die Styrolausbeute mittels ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft.

Das Gasauslaßsystem diente zugleich als Pumpleitung für die Vorevakuierung des Reaktors vor dem Absenken des Reaktorrohres. Bei geschlossenem Faltenbalgventil am Gaseinlaß kann der Reaktor über den Dreiweghahn und durch eine LN_2 -Falle mit einer Drehschieberpumpe auf einen Druck von 10^{-3} mbar gepumpt werden.

Während der Reaktionszeit wird mit dieser Drehschieberpumpe (E2M8/Edwards) der Isolationshohlraum um das Schmelzbad gepumpt.

4. Styrolsynthese

4.1 Einführung

Das monomere Styrol stellt ein sehr wichtiges Ausgangsprodukt für die Weiterverarbeitung zu verschiedenartigsten Kunststoffen dar und ist daher von großem wirtschaftlichen Interesse. Aus diesem Grunde ist es besonders wichtig ein möglichst kostengünstiges und effizientes Herstellungsverfahren in industriellem Maßstab zu entwickeln.

Abb. 4.1.1 stellt relevante Herstellungsmethoden vor, die in den letzten zehn Jahren diskutiert und erprobt wurden oder auch Anwendung fanden. Tabelle 4.1.1 gibt dazu eine Übersicht, welche Katalysatorsysteme Verwendung finden oder diesbezüglich erforscht werden.

Tab. 4.1.1

Methode	Lit.	Erprobte und/oder angewandte Katalysatorsysteme	Unternehmen/ Land
1	142	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	CSSR
	143	$\text{Li}(\text{Fe},\text{Cr})_5\text{O}_8/\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	Shell
	144	$\text{Li}(\text{Fe},\text{Cr})_5\text{O}_8/\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$	Shell
	145	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$	Shell
	146/7	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/ \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$	BASF
2	148/9	$\text{KVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	UdSSR
	150	$\text{SnO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	Japan
	151-5	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$	Polen
3	156	Cu-Pulver	Japan
4	157/8	WO_3/SiO_2 u. div. Metalloxide	Polen
	159-65	$\text{WO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ u. div. Metalle u. Metalloxide	Monsanto
5	166	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{NaOH}$	UdSSR
6	167/8	$\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{NiO}/\text{SiO}_2$	UdSSR

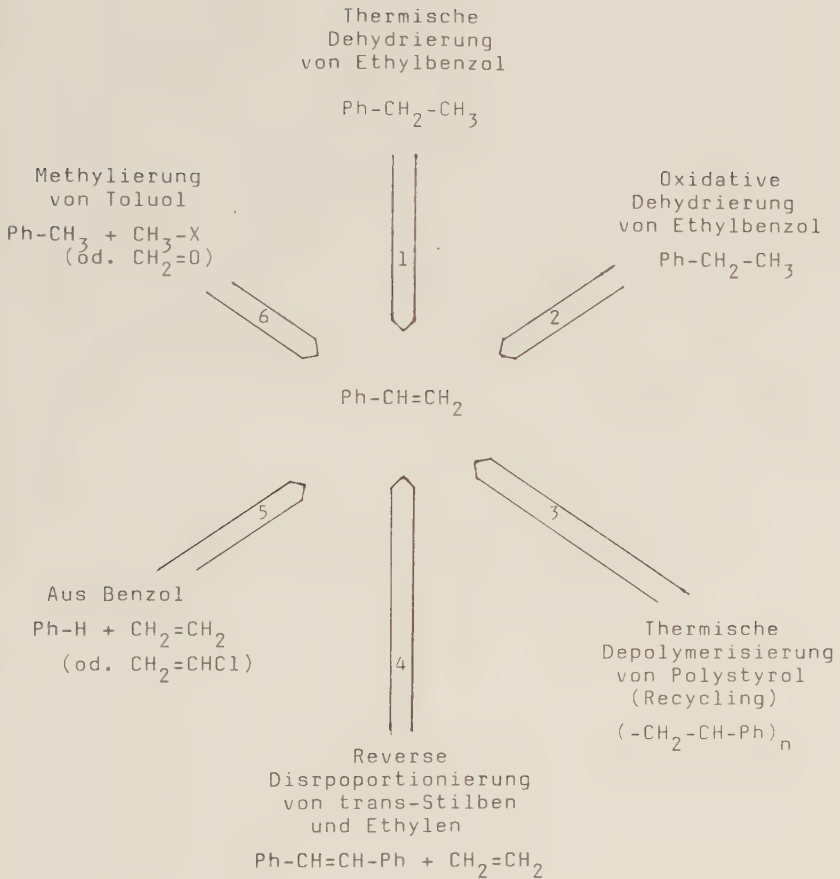
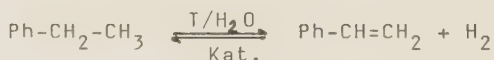


Abb. 4.1.1

Synthesemöglichkeiten für das monomere Styrol.

Derzeit werden ca. 90% der Styrolweltproduktion mittels der thermischen Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) hergestellt. Die BASF hat dabei mit dem isothermen Dehydrierverfahren einen Anteil von ca. 10% der Weltproduktion. Somit liegen also die Relevanz und damit auch die Schwerpunkte der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der thermischen Dehydrierung von Ethylbenzol. Die dabei in der industriellen Praxis eingesetzten Styrolkatalysatoren wurden bereits mehrfach und unter vielseitigen Gesichtspunkten untersucht, sodaß einige wesentliche Eigenschaften als gesichert gelten können. Da diese Arbeit auf den schon früher ermittelten Ergebnissen aufbaut, sollen die wichtigsten Erkenntnisse und Überlegungen zur thermischen Dehydrierung im Folgenden zusammengefaßt werden.

Es handelt sich um die Reaktion



$$\Delta H = 124,9 \text{ kJ/mol} \quad /88/$$

Wie alle Dehydrierungen ist die Styrolbildung aus Ethylbenzol eine endotherme Reaktion. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht weit auf der Eduktseite und wird mit zunehmender Temperatur zur Produktseite hin verschoben.

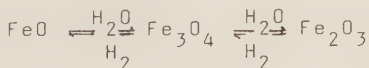
Berthelot stellte 1867 als erster Styrol durch Pyrolyse her /89/. Bei Anwesenheit von überhitztem Wasserdampf, ohne Katalysator, erreicht man bei 700-800°C nur ca. 20-30% Umsatz bei einer Selektivität von 50-60% /1/. Wesentlich bessere Ausbeuten erzielte man erst durch Verwendung von Katalysatoren. Die historische Weiterentwicklung der Dehydrierung von Ethylbenzol /91/ sowie die Suche nach geeigneten Katalysatoren findet man zusammengefaßt in Arbeiten von Kearby /22/ und Ohlinger et al. /13/.

Die Anforderungen, die man allgemein an einen guten Katalysator stellt, sind:

- 1) Hohe Aktivität
- 2) Hohe Selektivität
- 3) Langlebigkeit/Regenerierbarkeit
- 4) Niedrige Herstellungs- und Betriebskosten.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte verwendet die BASF seit 1957 alkalipromotierte Eisenoxidkatalysatoren bei der großtechnischen Dehydrierung. Wegen der Endothermie dieser Reaktion fällt die Temperatur pro Umsatzprozent um ca. 2 K /21/. Die Wärmezufuhr muß also so gewählt werden, daß der Umsatz genügend hoch ist, das Cracken von Styrol und Ethylbenzol aber hinreichend vermieden wird. Deshalb wird ein isothermer Rohrbündelreaktor verwendet, der bei ca. 600°C betrieben wird. Dem Ethylbenzol wird überhitzter Wasserdampf zugeführt, wobei das Volumenverhältnis $EB_{f1}/H_2O_{f1} = 1$ ist. Der Wasserdampfzusatz ist aus folgenden Gründen sehr dienlich:

- Die Dehydrierung ist eine gleichgewichtskontrollierte Reaktion. Die Verdünnung mit Dampf hat eine Erhöhung der Gesamtmolzahl zur Folge, wodurch das Gleichgewicht in Richtung Styrol verschoben wird /22/.
- Der überhitzte Dampf bringt einen Teil der nötigen Reaktionswärme mit.
- Wasser verhindert zusammen mit Kalium die Verkokung des Katalysators (Wassergasreaktion).
- Wasser hält bei 600°C zusammen mit H_2 das Eisenoxid in der selektivsten Form Fe_3O_4 .



- Weiterhin ist Wasser im Produktgemisch wieder leicht abtrennbar und verhindert zudem Crackprozesse an den heißen Ofenwänden /19/.

Ein Nachteil ist, daß die Energiekosten für die Dampferzeugung sehr hoch sind, sodaß eine reduzierte Dampf-

zugabe ein erstrebenswertes Ziel ist.

Thermodynamische und reaktionskinetische Grundlagen zur katalytischen Dehydrierung sowie Maßnahmen zur Ausbeuteoptimierung wurden detailliert von H.Hillemann /90/ beschrieben.

Neben der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und Wasserstoff können auch andere Reaktionen ablaufen, da die Gasphase aufgrund von Nebenreaktionen zusätzlich auch CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , Toluol, Benzol und weitere Crackprodukte enthält. Benzol kann zum Beispiel zur Herstellung von Ethylbenzol wiederverwendet werden.

Wichtig ist die von Kalium katalysierte Kohlenstoffvergasung. Des weiteren müssen Wassergasreaktion sowie Wassergaskonversion, Reaktionen vom Fischer-Tropsch-Typ und die $\text{C}/\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gleichgewichtsreaktionen in Betracht gezogen werden.

Durch diese Reaktionsvielfalt wird es äußerst schwierig, eindeutig Wirkungen und Ursachen zuzuordnen, da sicherlich auch synergistische Effekte auftreten. Andererseits sind viele Phänomene bekannt und viel diskutiert. Effekte der Alkalidotierung bei der heterogenen Katalyse wurden von D. Mross beschrieben und zusammengefaßt /25,26/.

Alkalizusatz kann aktivitäts- und selektivitätssteigernd wirken sowie die Standzeit eines Katalysators erheblich verlängern, da die Desaktivierung des Katalysators verlangsamt wird. Desaktivierung kann hervorgerufen werden durch: Verkokung,

Vergiftung,

Sinterung oder Flüchtigkeit der aktiven Komponenten,

Umorganisation an der Oberfläche.

Neben der eigenen katalytischen Wirkung des Alkali spielen noch der elektronische Faktor, die Schaffung basischer Zentren, die Neutralisation saurer Zentren und die Senkung der Schmelztemperatur der Schmelze von SLP-Katalysatoren eine wichtige Rolle /25,26/.

Säurekatalysierte Nebenreaktionen wie die Alkylierung und Dealkylierung (in diesem Falle also die Benzolbildung) werden durch das auf acide Zentren neutralisierend wirkende Kalium eingedämmt /27,29/. Im Falle des Styrolkatalysators fand Lee /23/, daß der Kaliumzusatz zu Fe_2O_3 die Aktivität um das 20-50-fache steigert gegenüber bloßem Fe_2O_3 . Der Umsatz steigt im Falle der Alkali-/Erdalkalidotierung mit deren sinkender 1. Ionisationsenergie:



Die Selektivität der Alkali ist größer als die der Erdalkali. In der Reihe der Alkali erweisen sich K und Rb am selektivsten, da Li infolge seines kleinen Ionenradius in die Fe_3O_4 -Matrix wandert, während Cs bei der Kohlenstoffvergasung auch vor Styrol und Ethylbenzol nicht haltmacht. Weiterhin erniedrigt der Kaliumzusatz die Elektronenaustrittsarbeit und verbessert damit den Elektronentransfer an der Festkörper/Gas-Grenzfläche.

Die mit starken Aktivitätsverlusten verbundene Alterung des Katalysators kommt durch einen Kaliumverlust an der Oberfläche zustande. K reichert sich im kälteren Zentrum eines Katalysatorstranges sowie am Ende des Reaktorbettes an.

Der Katalysator wird bei der Herstellung bei hohen Temperaturen calciniert um die spezifische Oberfläche zu erniedrigen, was hier eine hohe Selektivität zur Folge hat. Durch den Kaliumverlust kommt es zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (Porenvergrößerung). Damit sinkt beim Altern auch die Selektivität /23/.

Graphitvergasung

Die alkalikatalysierte Graphitvergasung mit Wasserdampf ist sehr wichtig, um das Verkoken des Katalysators zu verhindern. In der großtechnischen Synthese befinden sich lediglich 3-6% Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche /5/.

Zur C-Entfernung sind u.a. folgende Reaktionen denkbar:

- 1) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + CO_{(g)}$ (Wassergasreaktion)
- 2) $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ (Wassergaskonversion)
- 3) $C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}$ (1 + 2)
- 4) $2C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + CO_{2(g)}$
- 5) $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ (Boudouardgleichgewicht)

Bis auf die Wassergaskonversion (2) sind alle Reaktionen endotherm, d.h. bei hohen Temperaturen erfolgt eine Gleichgewichtsverschiebung zur Seite der gasförmigen Produkte, wodurch die Katalysatorverkokung unterbunden wird. Somorjai et al. fanden z.B., daß KOH/Fe_2O_3 und K_2CO_3 Graphit schon bei 800-1000 K mit 1 atm Wasserdampf zu CO , H_2 und Kohlenwasserstoffen vergasen /34-36/. Dabei wurde eine $\geq C-O-K$ -Spezies als Zwischenstufe postuliert.

Die exotherme Wassergaskonversion (2) erfolgt bei niedrigeren Temperaturen und wird von Fe_3O_4/Cr_2O_3 katalysiert /39,46/.

4.2 Katalysatoren

Von der BASF, Ludwigshafen, wurden verschiedene Styrolkatalysatoren (Labormuster) mit unterschiedlichem Promotorgehalt zur Verfügung gestellt. Die Hauptbestandteile sind $\alpha-Fe_2O_3$, Kaliumoxid und Al_2O_3 oder Cr_2O_3 .

Für die Herstellung der Katalysatoren wurden die entsprechenden trockenen Komponenten ($\alpha-FeO(OH)$, $AlO(OH)$, CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 und Li_2CO_3) gründlich gemischt, unter Zugabe von KOH und Wasser verknetet und zu Strängen extrudiert. Die Stränge wurden getrocknet, bis 900°C calciniert und zu Splitt ($\varnothing = 0,5-1,0mm$) zerstoßen /92/. In Tab. 4.2.1 ist die Zusammensetzung aller hier untersuchten Katalysatoren in Atom-% angegeben.

Tabelle 4.2.1.1.
Zusammensetzung der untersuchten Labormuster (in Atom-%).

Katalysator St (1 abormuster)	1410	1411	1413	1416	1414	1417 1521 1516	1418	1420
Fe (1x) (1x) (1x)	35,0	34,5 33,5	34,6 31,0	34,5 30,1	34,0	33,8 28,6 24,7	33,6	34,1
K (1x) (1x) (1x)	7,0	7,0 6,8	6,9 6,3	6,9 6,1	6,9	6,9 5,8 5,0	6,9	6,9
Al (1x) (2x) (2x)	0,8		0,8 1,3	0,7 1,2	0,7	0,7 1,3 1,1		
Cr (1x) (2x) (2x)		0,8 1,5					0,7	0,8
V (1x) (5x) (10x)			0,3 2,8		0,3	0,3 1,3 2,2	0,3	0,3
W (1x) (5x) (10x)				0,3 3,1	0,3	0,3 1,5 2,5	0,3	0,3
Li (1x) (5x) (10x)						0,6 4,0 6,8	0,6	

4.3 Nomenklatur

Alle Katalysatoren sind mit den Buchstaben "St" und einer vierstelligen Nummer gekennzeichnet. Die ersten beiden Zahlen, 14 oder 15, dieser Nummer bezeichnen die Zugehörigkeit zu zwei unterschiedlichen Serien.

Die Katalysatoren der Reihe 15 enthalten im Vergleich zu denen der Reihe 14 die doppelte Menge an $\text{AlO}(\text{OH})$ oder CrO_3 und die zehnfache Menge an V_2O_5 , WO_3 sowie Li_2CO_3 . Einzige Ausnahme ist der Katalysator St 1521 mit doppeltem $\text{AlO}(\text{OH})$ -Gehalt und nur fünffacher Menge an V_2O_5 , WO_3 und Li_2CO_3 . Die Mengenangaben sind bezogen auf den Katalysator St 1417.

Da alle Katalysatoren aus den gleichen Mengen $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ und KOH hergestellt wurden, sollen der Einfachheit halber nur die restlichen Promotorzusätze und deren Menge gekennzeichnet werden:

Reihe 14: St 1410 = St 1410(Al)

St 1411 = St 1411(Cr)

St 1413 = St 1413(Al,V)

St 1414 = St 1414(Al,V,W)

St 1416 = St 1416(Al,W)

St 1417 = St 1417(Al,V,W,Li)

St 1418 = St 1418(Cr,V,W,Li)

St 1420 = St 1420(Cr,V,W)

Reihe 15: St 1513 = St 1513(2Cr)

St 1514 = St 1514(2Al,10W)

St 1515 = St 1515(2Al,10V)

St 1516 = St 1516(2Al,10V,10W,10Li)

St 1521 = St 1521(2Al,5V,5W,5Li)

4.4 Verfahrensweise, Meßvorgang

Die Katalysatoren wurden untersucht

- a) in Form von Preßlingen im UHV und
- b) als Schüttung aus dem Reaktor.

Die Preßlinge wurden durch Zermahlen des Splitts und anschließendes Pressen des Pulvers hergestellt und hatten eine Dicke von ca. 1mm und ca. 10mm Durchmesser. Diese wurden mit Hilfe eines passenden Kupferschuhs an eine heizbare Manipulatorspitze geschweißt. Abb. 4.4.1 zeigt die Probenanordnungen und die Reihenfolge der jeweils durchgeführten Messungen.

Der Katalysatorfüllstoff und die gefüllten Probenköpfchen wurden gemäß Abb. 3.4.2 mit dem Ofenrohr in den Reaktor eingebaut und dieser vom Puffersystem abgetrennt. Das ganze System wurde dann einer der in Abb. 4.4.1 beschriebenen Behandlungen unterzogen. Anschließend mußte der Reaktor durch den Gasauslaß vorgepumpt und dann durch die Pufferkammer auf einen Restgasdruck von 10^{-5} Torr evakuiert werden. Während dieser Zeit (ca. 15 min) blieb die Temperatur konstant bei 600°C. Die XPS-Messungen konnten dann sofort nach erfolgtem Probentransfer in die UHV-Kammer durchgeführt werden.

4.5 Aufladungskorrektur

Da die Katalysatoren unterschiedlich große elektrostatische Aufladungen zeigten (0-4 eV), mußte ein interner Standard gewählt werden. Die Eichung am Kontaminationskohlenstoff war nicht möglich, da die Wasserdampfbehandlung im Reaktor sowie die O₂-Behandlung in der UHV-Kammer bei 600°C oft zu einer vollständigen Entfernung des Kohlenstoffs führte. Weitere Elemente, von denen man annehmen kann, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Änderung der Oxidationsstufe eintritt, sind Al und K. Al erwies sich als ungeeignet, da an den Katalysatoren der Reihe 14 Al an der Ober-

fläche nicht zugegen war und mit XPS somit nicht erfaßt werden konnte. Deshalb wurde das 2p_{3/2}-Signal von Kalium auf eine Bindungsenergie von 293,2 eV festgelegt. Zu diesem Zwecke wurden Goldaufdampfungen an KOH und K₂CO₃-Pulver vorgenommen und gegen Au 4f_{7/2} = 84,0 eV geeicht. Sowohl für das Carbonat wie auch für das Hydroxid ergaben sich identische Bindungsenergiwerte für K 2p_{3/2}. Zu Vergleichszwecken sind die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten von K (2p_{1/2} + 2p_{3/2}), O 1s und C 1s in Tab. 4.5.1 aufgelistet.

	O 1s		K 2p _{3/2}		C 1s
	E _B (eV)	FWHM (eV)	E _B (eV)	FWHM (eV)	E _B (eV)
K ₂ CO ₃	531,5	2,6	293,2	4,3	285,5 + 289,5
KOH	531,2	2,3	293,2	4,1	285,2 (Carbonat)

Tab. 4.5.1

Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (FWHM) in eV geeicht gegen Au 4f_{7/2} = 84,0 eV.

Unter Verwendung von K 2p_{3/2} = 293,2 eV ergaben sich sinnvolle und mit Literaturwerten gut übereinstimmende E_B-Werte für Elemente mit eindeutig identifizierbarer Oxidationsstufe, z.B.

Fe⁰ : 2p_{3/2} = 706,8 eV

Al³⁺ : 2p = 73,8 eV ($\cong$ Al₂O₃).

KATALYSATORSPLITT ($\phi = 0,5-1,0 \text{ mm}$)

(Mahlen, Pressen)

PRESSLING:



SCHÜTTUNG:



BEHANDLUNGEN / MESSUNGEN:

- nur im UHV -

- nur im Reaktor -

- a) unbehandelt
- b) $600^\circ\text{C}/30 \text{ min}$
- c) $600^\circ\text{C}/\text{O}_2/4\text{h}/10^{-6} \text{ Torr}$
- d) $600^\circ\text{C}/\text{H}_2/12-14\text{h}/10^{-6} \text{ Torr}$

- a) unbehandelt
- b) $600^\circ\text{C}/15-30 \text{ min}$
- c) $600^\circ\text{C}/\text{H}_2\text{O}/3\text{h}$
- d) $600^\circ\text{C}/\text{H}_2\text{O:EB} = 1:1/$
 $12-14\text{h}/\text{LHSV} = 0,5$

Abb. 4.4.1

Probenanordnung und Meßvorgänge

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Qualitative Analyse - XPS-Bindungsenergien

Man kann einem Übersichtsspektrum rein qualitativ die an der Oberfläche befindlichen Elemente entnehmen (Abb.5.1.1).

5.1.1 Fremdelemente

Es konnten neben den erwarteten Elementen auf einigen Katalysatoren auch Spuren von Fremdelementen entdeckt werden. Diese wurden mit folgenden Bindungsenergien identifiziert:

Calcium: $2p_{3/2} = 347,8 \pm 0,1 \text{ eV } (\hat{=} \text{Ca}^{2+})$

auf den Katalysatoren St 1413, St 1416, St 1418
und St 1515.

Natrium: $1s_{1/2} = 1072,0 \pm 0,2 \text{ eV } (\hat{=} \text{Na}^+)$

Mg-Auger($KL_{2,3}L_{2,3}$) = 264 eV

auf den Katalysatoren St 1416, St 1418, St 1420
und St 1513.

Da diese beiden Fremdelemente nur in sehr geringen Mengen vorhanden waren ($\text{Ca} \sim 1\%$ und $\text{Na} \sim 3\%$) und es durchaus denkbar ist, daß sie in den Rohprodukten bei der Katalysatorherstellung bereits enthalten waren, wurde diesen keine weitere Bedeutung mehr beigemessen.

5.1.2 Kohlenstoff

Bei der Diskussion von C-Signalen ist folgendes zu beachten:

- 1) Es wurde mit nicht monochromatisierter Röntgenstrahlung gemessen.
- 2) Bei jedem der untersuchten Katalysatoren ist Kalium in relativ großer Menge (im Vergleich zu C) zugegen.

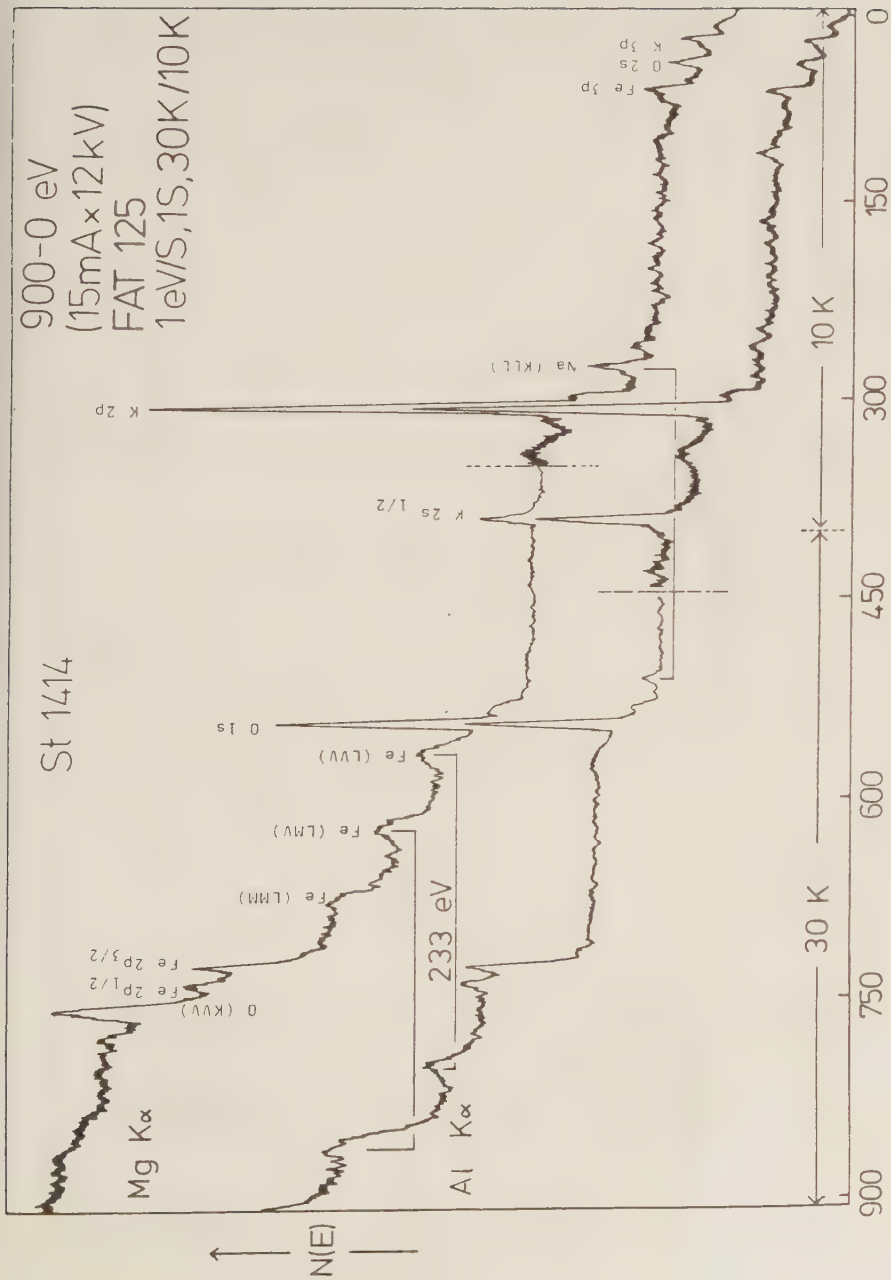


Abb. 5.1.1.1 Übersichtsspektrum von Katalysator St 1414 nach der Wasserdampfbehandlung bei 600°C.

Abb. 5.1.2 zeigt ein K 2p-Spektrum eines C-freien Katalysators. Das zu erwartende C 1s-Signal liegt in einem Bindungsenergiebereich, in dem auch die $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ -Satelliten des Kaliums auftreten (C 1s- E_B -Bereich = 281-291 eV). Nachfolgende Tabelle zeigt die Intensitätsverhältnisse und die relativen Verschiebungen zu niedriger Bindungsenergie der $K\alpha_3$ - und $K\alpha_4$ -Satelliten zur $K\alpha_{1,2}$ -Emission /118/.

Mg-K α -Strahlung	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4
Verschiebung (eV)	---	-8,4	-10,2
rel.Peakhöhe (%)	100	8,0	4,1

Tab. 5.1.1

Energien und Intensitäten der Satelliten der Mg-K α -Strahlung.

Dies bedeutet also, daß im vorliegenden Falle unter jedem C 1s-Signal ca. 12% der K 2p($K\alpha_{1,2}$)-Intensität liegen. Bei geringem Kohlenstoffgehalt auf der Probe ist es somit ohne geeignetem Computer-Fitprogramm nicht möglich, die Bindungsenergie von C 1s zu bestimmen. Dies ist auch ein Grund weshalb die Aufladungskorrektur am Kontaminationskohlenstoff nicht sinnvoll ist. Die Aussagen, die über Kohlenstoff gemacht werden können, begrenzen sich daher auf einige wenige Fälle, in denen die C-Konzentration relativ hoch ist und auf C-Signale, die außerhalb der $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten von K 2p liegen (z.B. Carbonatkohlenstoff).

Carbonat

Carbonatkohlenstoff konnte nur in geringen Mengen auf den ungebrauchten Katalysatoren St 1417, St 1418 und St 1420 bei einer Bindungsenergie von 289,9 eV festgestellt werden. Dabei wies St 1417 mit ca. 5% den größten Carbonatgehalt auf. Nach der Dampf- bzw. EB/Dampf-Behandlung bei 600°C

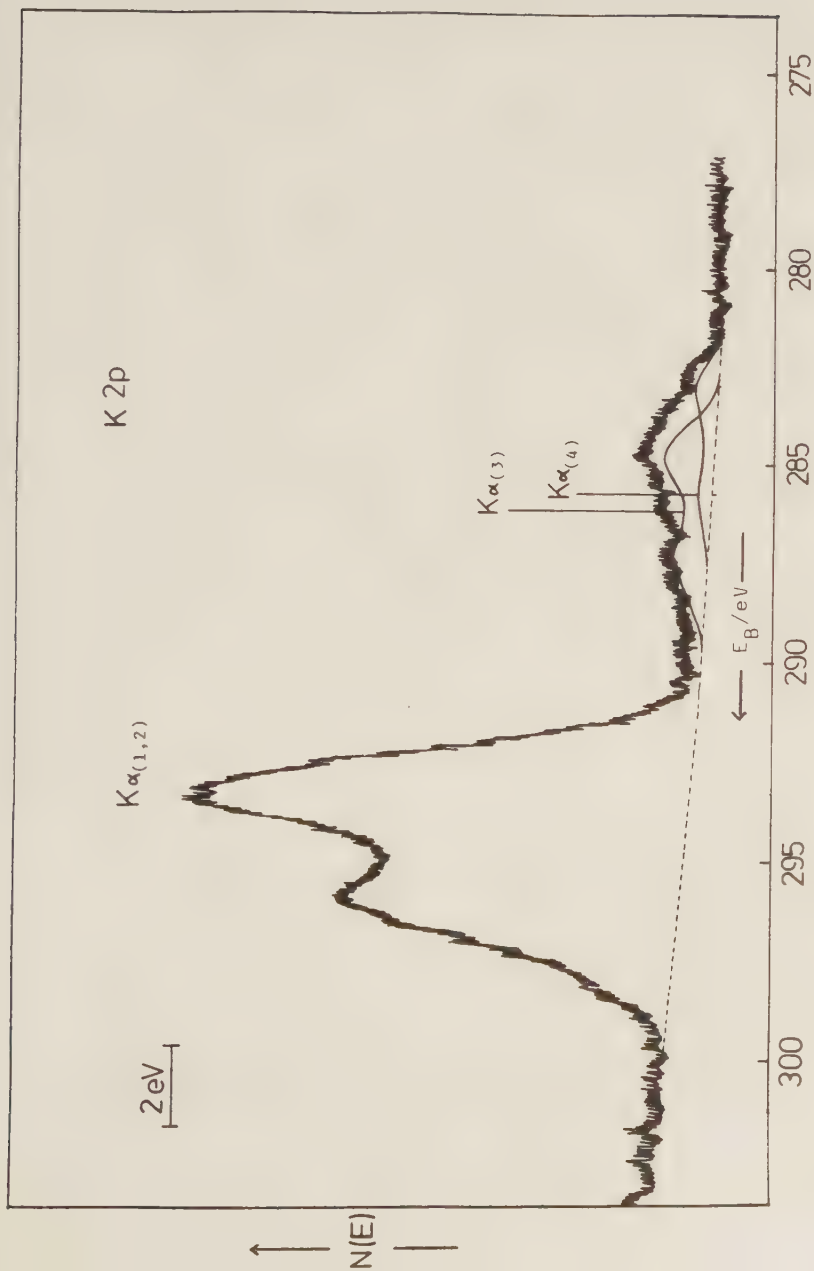


Abb. 5.1.2 Satelliten der Mg-Röntgenstrahlung (K 2p-Spektrum). Neben der charakteristischen Strahlung ($K\alpha_{1,2}$) treten kleinere Anteile mit höherer Photonenenergie auf ($K\alpha_{3,4}$).

könnte in keinem Falle mehr Carbonat nachgewiesen werden.

Abb. 5.1.3 zeigt dies am Beispiel des Katalysators St 1417.

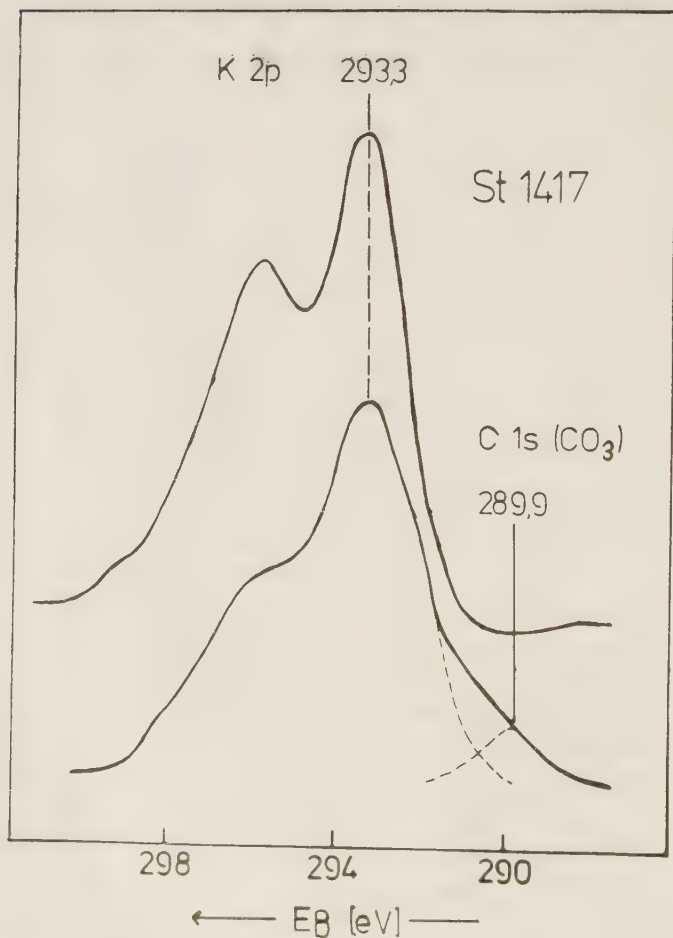


Abb. 5.1.3

K 2p-Spektren des Katalysators St 1417;

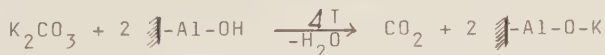
unten: ungebrauchter Katalysator mit Carbonatkohlenstoff
(C 1s = 289,9 eV),

oben : nach der Reaktion ohne Carbonat (gebrauchter Kat.).

Die allgemein diskutierte K_2CO_3 -Bildung /25,92/ durch den während der Reaktion zunehmenden CO_2 -Partialdruck der Dampfphase zum Reaktorende hin konnte nicht bestätigt werden. Gründe hierfür mögen sein:

- a) Die zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang befindliche Füllmenge von 14 cm^3 Katalysator ist zu gering, sodaß quasi nur das tatsächliche Verhalten eines Reaktoreinganges simuliert wird.
- b) Unter den Reaktionsbedingungen ($H_2O/EB/600^\circ C$) liegt das Kalium nicht als K_2CO_3 vor sondern bildet dieses erst beim Abkühlen. Die hier durchgeführten "in-situ"-Messungen zeigen also kein K_2CO_3 , während die nach dem Abkühlen dem Versuchsreaktor entnommenen Proben nachweislich /25/ Carbonat enthalten.

So ergaben z.B Untersuchungen an Wassergaskonversionskatalysatoren $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$, daß sich K_2CO_3 unter Reaktionsbedingungen zersetzt /41-44/. K löst sich wegen des großen Ionenradius weder im $\gamma-Al_2O_3$ -Gitter noch im Magnetit /119/, sodaß diese beiden Systeme miteinander vergleichbar sind. So vertreten Amenomiya et al. /43/ und Kantschewa et al. /42/ die Zersetzung von K_2CO_3 unter Mitwirkung von Oberflächenhydroxylgruppen:



Unterstützt wird diese These durch die Tatsache,

daß $\gamma-Al_2O_3$ die Zersetzungsrate von K_2CO_3 besonders in Anwesenheit von Wasserdampf promotiert /43 u. dort zitierte Literatur/. Da die Wassergaskonversion bei niedrigeren Temperaturen als $600^\circ C$ abläuft, ist es durchaus denkbar, daß bei den Styrolkatalysatoren K_2CO_3 unter Reaktionsbedingungen nicht als stöchiometrisch definierbare Volumenverbindung vorliegt und und sich auch nicht gemäß



bilden kann.

Desorptionsexperimente mit markiertem K_2CO_3 /140,141/ ergaben, daß K_2CO_3 auf Kohlenstoff schon weit unter der Bulk-Zersetzungstemperatur zerfällt.

Im Zusammenhang mit der Graphitvergasung am System $KOH/C_{Gr}/H_2O$ wird immer wieder betont, daß Kalium nicht als K_2CO_3 , KOH oder K_2O vorliegt, sondern eine aktive $\geq C-O-K$ -Spezies bildet, deren genaue stöchiometrische Zusammensetzung noch nicht bekannt ist /32 u. dort zitierte Literatur/.

Kontaminationskohlenstoff

Wie schon erwähnt, beschränken sich die Aussagen hier auf kohlenstoffreiche Systeme. Bei den Katalysatoren der Reihe 14 erhält man dennoch die zu erwartende Information, daß es während der Reaktion zu einer graphitischen C-Abscheidung aus den organischen Substanzen kommt. Abb. 5.1.4 zeigt das C 1s-Signal eines ungebrauchten Katalysators im Vergleich zu einem gebrauchten (nach $H_2O/EB/600^\circ C$). Folgende C 1s-Bindungsenergien wurden gemessen:

Ungebrauchte Katalysatoren vor der Reaktion:	285,0-285,5 eV.
Katalysatoren nach der Reaktion	: 283,9-284,4 eV.

Dazu vergleichbare Werte von Johansson et al. /120/ sind:

C (Kontamination):	285,0 eV
C (Graphit)	: 284,3 eV.

Hinweise für carbidischen Kohlenstoff in Eisen liegen nicht vor (C 1s(Carbid)=283,3 eV /123/).

Die Katalysatoren der Reihe 15 erlitten durch die Reaktion eine starke Verkokung ($\rightarrow$ Kap. 5.3.2). Folgende C 1s-Bindungsenergien wurden gemessen:

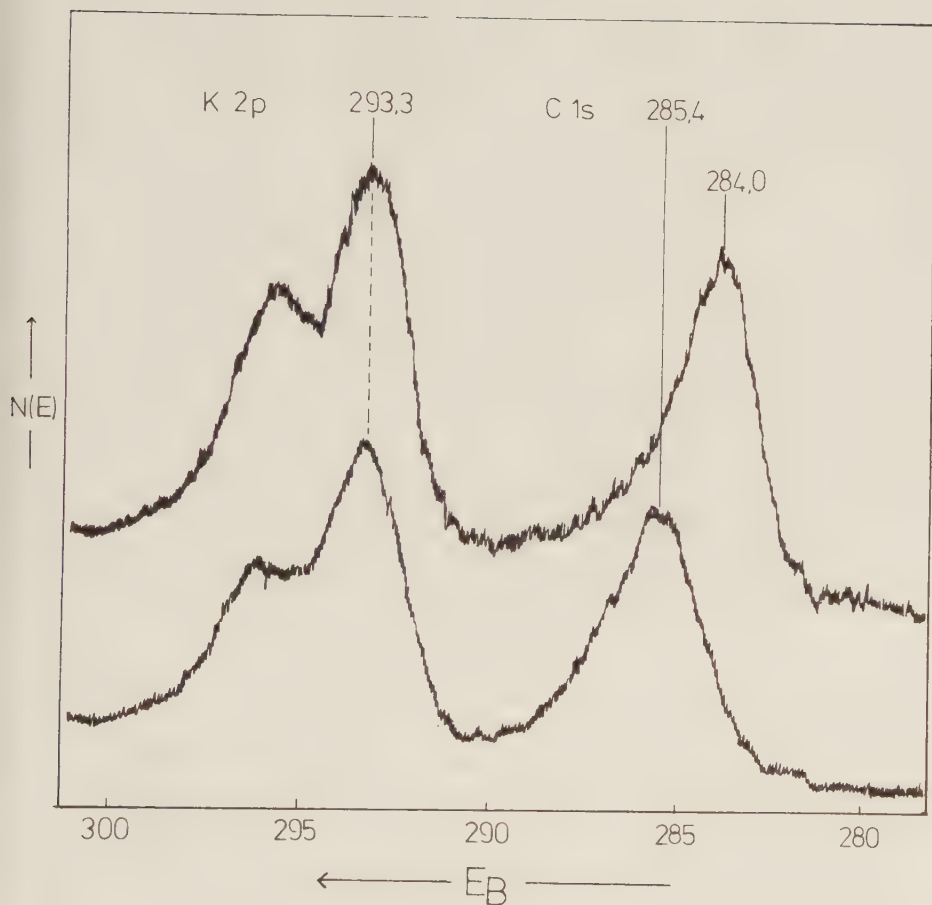


Abb. 5.1.4

Kohlenstoffkontamination an einem ungebrauchten Katalysator (unten) und einem gebrauchten Katalysator nach der Reaktion (oben).

	$E_B(C\ 1s)/eV$	C-Gehalt/%
St 1521 (2Al,5V,5W,5Li)	284,0	20
St 1516 (2Al,10V,10W,10Li)	284,0	60
St 1515 (2Al,10V)	284,4	32
St 1514 (2Al,10W)	283,3	90

Da diese Katalysatoren, wie sich später herausstellte, fast keinen Umsatz machen /92/, kann angenommen werden, daß die nicht durch Reaktion verbrauchte, zugeführte Wärme eine stark erhöhte graphitische C-Abscheidung (und eventuell C-Partikelbildung) verursachte. Nach Schlögl et al. /28/ steigt die C 1s-Bindungsenergie von Graphit mit dem Grad seiner Unordnung, d.h. mit abnehmender Kristallinität.

Da Teilchengröße, Kristallinität und Struktur des abgeschiedenen Graphits von vielen Faktoren (Temperatur, Partialdruck usw.) abhängen, können zu diesem Zeitpunkt noch keine weiteren Zuordnungen getroffen werden.

5.1.3 Sauerstoff

Abb. 5.1.5 zeigt die Änderung des O 1s-Signals des Katalysators St 1410 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Im Wesentlichen liegen immer, auch bei allen anderen Katalysatoren, zwei Sauerstofftypen vor (vergl. Abb.5.3.22):

$$O_I : 1s1/2 = 532,0-532,4\ eV$$

$$O_{II} : 1s1/2 = 530,0-530,4\ eV$$

O_{II} kann in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen an vergleichbaren Systemen (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) Eisenoxid zugeordnet werden /95,96,102/. Die O 1s-Signale von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sind mit XPS nicht unterscheidbar /106/.

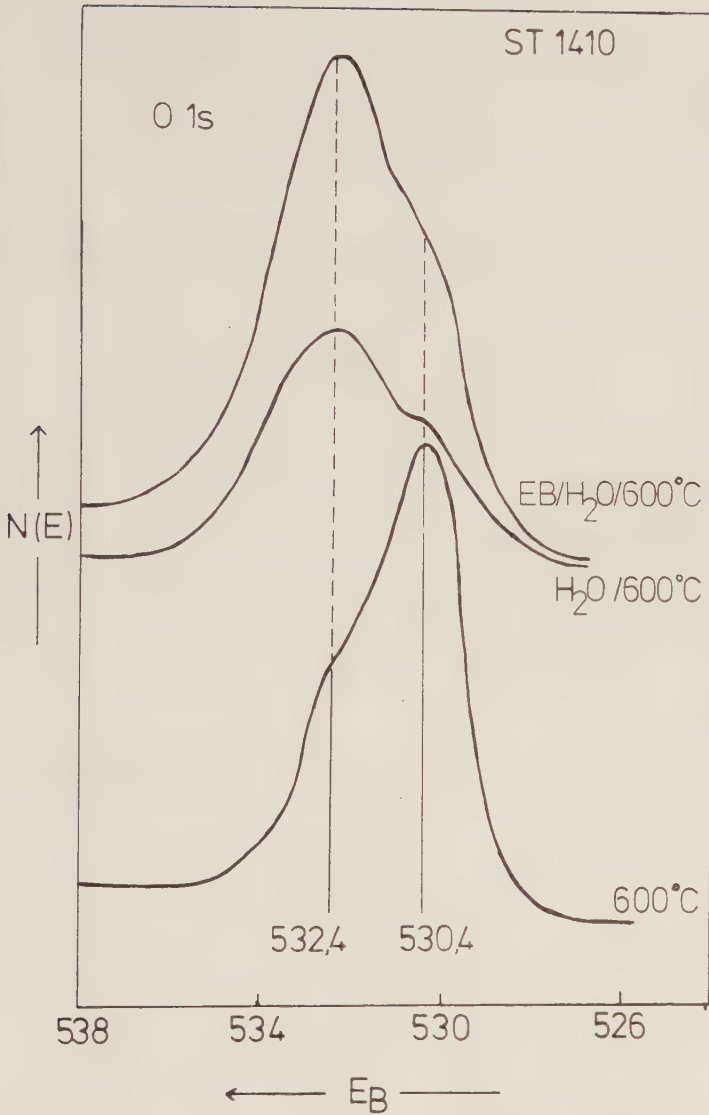


Abb. 5.1.5 O 1s-Spektren des Katalysators St 1410. Der an Kalium gebundene Sauerstoffanteil bei 532,4 eV wächst bei der Behandlung mit Dampf gegenüber dem Eisen-oxid-Sauerstoff bei 530,4 eV stark an.

O_I kann einer an Kalium gebundenen O-Spezies zugeordnet werden. Ähnliche Bindungsenergien fanden Bonzel und Krebs /33,121/ bei Untersuchungen von KOH und K_2CO_3 auf einer Eisenfolie unter Fischer-Tropsch-Reaktionsbedingungen ($CO/H_2/550K$). Wie schon erwähnt, kann man O_I aber nicht den Bulk-Verbindungen KOH oder K_2CO_3 zuordnen. Deren O 1s-Bindungsenergie liegt wie auch die der Eisenhydroxylgruppe ($FeO(OH)$) bei 531,5 eV /96,106/. Wie in Kap. 5.3.2 beschrieben wird, zeigt sich, daß Kalium bei den Katalysatoren der Reihe 14 unter Reaktionsbedingungen und bei Kohlenstoffanwesenheit auch durch die C-Vergasungsreaktion d.h. allgemein bei H_2O/H_2 -Anwesenheit, an der Oberfläche angereichert wird. Dies drückt sich auch deutlich durch das Anwachsen des O_I -Anteils im O 1s-Signal aus (Abb.5.1.5). Man kann O_I also mit Sicherheit einer K-O-Verbindung zuordnen. Molekular adsorbiertes H_2O mit einer O 1s-Bindungsenergie von 535 eV /28/, bzw. 534 eV /97/ war in keinem Falle zugegen, was bei 600°C auch nicht zu erwarten ist.

5.1.4 Eisen

Die Fe 2p 3/2-Signale der Eisenoxide sind aufgrund von Multiplettaufspaltungen sehr breit. Die genaue Bestimmung der Peakmaxima wurde daher mit Hilfe von Geraden parallel zur Basislinie, deren Mittelpunkte miteinander verbunden wurden (Abb.5.1.6), durchgeführt. Abb. 5.1.6 zeigt die Änderung des Fe 2p3/2-Signals in Abhängigkeit von der Probenbehandlung am Beispiel des Katalysators St 1413. Gültig für alle Styrolkatalysatoren (außer St 1516) ergaben sich folgende Bindungsenergien:

Ungebrauchter Katalysator/600°C : $711,0 \pm 0,3$ eV ($\hat{=Fe}_2O_3$).

Nach der Reaktion ($H_2O/EB/600^\circ C$): $710,4 \pm 0,3$ eV ($\hat{=Fe}_3O_4$).

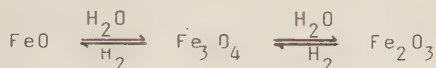
Nach ($O_2/600^\circ C/10^{-6}$ Torr/4h):

$$711,0 \pm 0,3 \text{ eV } (\approx Fe_2O_3)$$

Nach ($H_2/600^\circ C/10^{-6}$ Torr/12-14 h):

$$706,7 \pm 0,2 \text{ eV } (\approx Fe^0) \text{ und Anteile mit h\"oherer Bindungsenergie.}$$

Unter Reaktionsbedingungen stellt sich also, wie erwartet, das Gleichgewicht zwischen den Eisenoxiden bei Magnetit ein:



Der Katalysator liegt hier also in seiner styrolselektivsten Oxidationsstufe vor.

Da sich im vorliegenden Falle H\"ematit und Magnetit bez\"uglich der Fe 2p_{3/2}-Bindungsenergien nur um ca. 0,6 eV voneinander unterscheiden, ist es ratsam, einige andere Untersuchungen an Eisen und Eisenoxiden zum Vergleich heranzuziehen /94-96,98-102,104-106/.

Tab. 5.1.2

Fe 2p_{3/2}-Bindungsenergien (eV).

Fe ⁰	707,0	707,3	706,9	706,5	-----
FeO	709,7	710,3	709,5	-----	-----
Fe ₃ O ₄	711,2+709,5	711,4	711,0+708,3	710,3	710,6
Fe ₂ O ₃	711,2	711,4	711,0	710,6	711,4
FeO(OH)	711,2	711,0	711,9	-----	-----
KFeO ₂	-----	711,3	-----	-----	-----
Aufladungs- korrektur	Au 4f7/2 = 83,95	Au 4f7/2 = 84,0	Au 4f7/2 = 84,0	Au 4f7/2 = 84,0	C 1s = 285,0
Literatur	/106/	/95/	/96/	/102/	/104/

- Hexavalentes Eisen aus K₂FeO₄ hat einen Fe 2p_{3/2}-E_B-Wert von 713,0 eV (bezogen auf Au 4f7/2 = 84,0 eV /103/).
- Eisenionen in tetraedrischer, bzw. oktaedrischer Koordination k\"onnen mittels XPS nicht unterschieden werden /93/.

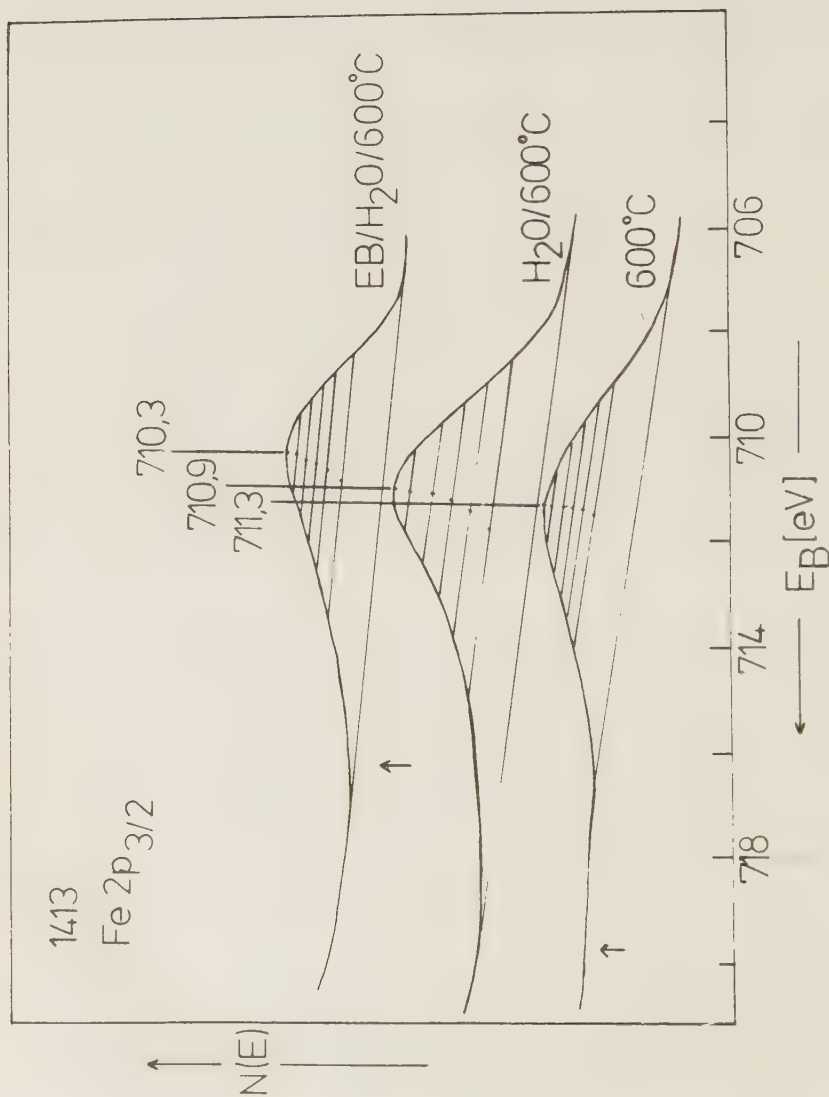
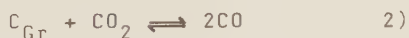
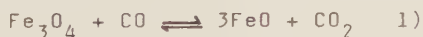


Abb. 5.1.6 Änderung des Fe 2p_{3/2}-Signals während der Reduktion des Katalysators von α -Fe₂O₃ (711,3 eV) zu Fe₃O₄ (710,3 eV) am Beispiel St 1413.

Nähere Betrachtung von Tabelle 5.1.2 zeigt, daß in Abhängigkeit der unterschiedlichen Versuchs- und Meßbedingungen Differenzen auftreten, im Allgemeinen aber zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 unterschieden werden kann. Ein mit Luft in Kontakt gekommener Magnetit hat z.B. meist Fe_2O_3 an seiner Oberfläche, das erst abgesputtert werden muß. Daß im vorliegenden Falle immer Fe_3O_4 anhand der Bindungsenergie von $710,4 \pm 0,3$ eV identifiziert werden konnte, liefert einen guten Beweis dafür, daß die Katalysatoren wirklich unter Reaktionsbedingungen quasi "eingefroren" wurden und es sich tatsächlich um in-situ-Messungen handelt.

Bei den nicht im Reaktor, sondern in der UHV-Kammer behandelten Proben (Abb. 4.4.1 c und d) ergab die O_2 -Begasung erwartungsgemäß Fe^{3+} , während die dem Wasserstoff ausgesetzten Proben teilweise bis zu metallischem Fe^0 reduziert wurden. Die Reduktion zu Fe^0 ist wegen des großen Bindungsenergieunterschieds von ca. 4 eV zu den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Oxiden eindeutig zu verfolgen. Abb. 5.1.7 zeigt dies am Beispiel von St 1410. Beim zehnfach promotierten Katalysator St 1516 wurde das Eisen durch die Dehydrierungsreaktion bis zu einer Bindungsenergie von $\text{Fe } 2p_{3/2} = 709,5$ eV reduziert. Dieser Wert ist bereits FeO zuzuordnen. Da bei der Reaktion gleichzeitig eine starke Verkokung des Katalysators eintrat (60 %), könnte möglicherweise eine durch das Boudouard-Gleichgewicht kontrollierte und alkalikatalysierte Reduktion des Magnetit zu Wüstit gemäß Gl. 1 und 2 /122/ eingetreten sein.



Um dies bestätigen zu können, bedarf es aber noch weiterer Untersuchungen, denn bekannterweise ist FeO nur bei hohen Temperaturen stabil und disproportioniert beim langsamen Abkühlen zu Fe^0 und Fe_3O_4 /48/. Das Absenken der Proben aus dem Reaktor (600°C) in die Pufferkammer (Raumtemperatur)

müßte also einem Abschreckungseffekt gleichkommen.

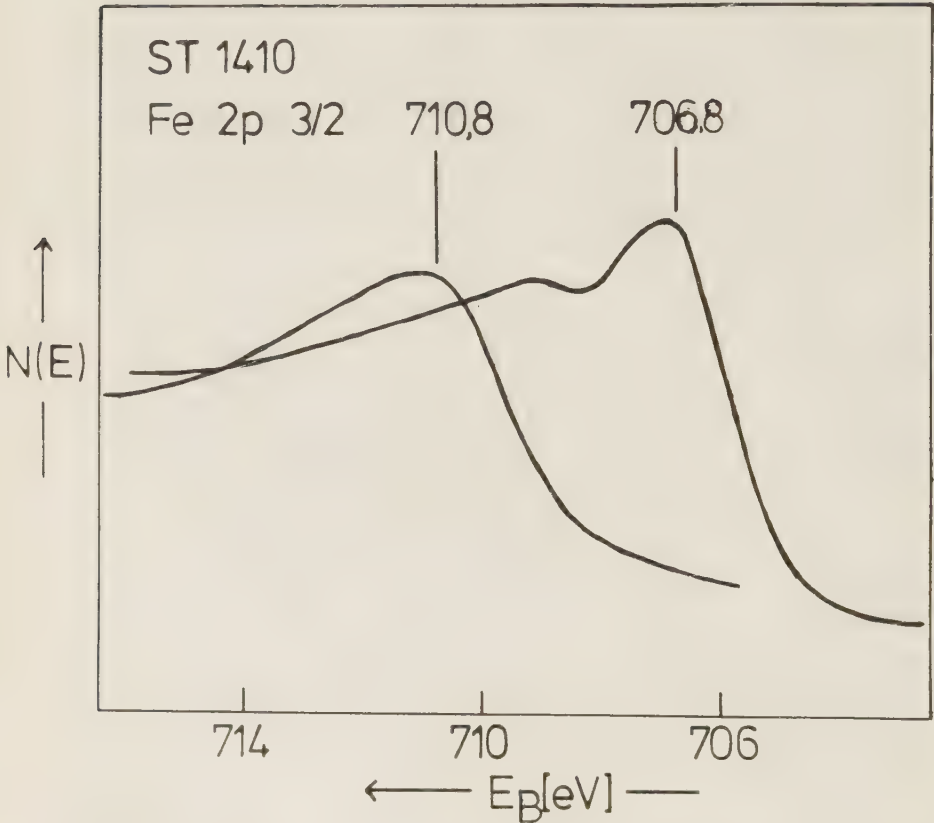


Abb. 5.1.7

Bei der Behandlung mit H_2 bei $600^\circ C$ konnte $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (710,8 eV) teilweise bis zu metallischem Eisen (706,8 eV) reduziert werden. Fe 2p_{3/2}-Spektren eines St 1410-Preßlings.

5.1.5 Strukturpromotoren

Für Strukturpromotoren von Fe_3O_4 sollte allgemein gelten:

- 1) Sie sollten unter Reduktionsbedingungen nicht reduzierbare Metalloxide darstellen.
- 2) Sie sollten sich gut im Fe_3O_4 -Gitter lösen können und dort homogen verteilt sein.

In ein oxidisches Spinellgitter passen Ionen mit Goldschmidt-Radien zwischen 0,44 und 1,00 Å /15/. K^+ ist mit einem Ionenradius von 1,33 Å zu groß und bildet daher keine feste Lösung mit Fe_3O_4 . Bei zunehmendem Einbau von Ionen mit kleinerem Radius als dem von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wird die Gitterkonstante von Fe_3O_4 verringert (z.B. Li^+ , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Al^{3+}). Zum Überblick sind in Tabelle 5.1.3 die Ionenradien einiger hier relevanter Ionen aufgeführt.

Fe^{3+}	0,64	(0,67)	Cr^{6+}	0,52
Fe^{2+}	0,76	(0,83)	Cr^{3+}	0,63
Li^+	0,60	(0,78)	W^{6+}	0,62
K^+	1,33	(1,33)	V^{5+}	0,59
Al^{3+}	0,50	(0,57)	V^{4+}	0,63

Tab. 5.1.3

Ionenradien in Å nach Pauling /45/;
in Klammern: nach Goldschmidt /15/.

Röntgenstrukturanalysen verschiedener $\text{M}_x\text{O}_y/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Systeme ergaben, daß mit zunehmendem Einbau von M in das Fe_3O_4 -Gitter bei $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ eine starke Linienverbreiterung als Folge von kleiner werdenden Kristalliten auftrat /15/. Je kleiner aber die Kristallite sind, desto größer ist die Oberfläche, d.h. Al^{3+} erwies sich als wirksamster Strukturpromotor.

5.1.5.1 Aluminium

Al_2O_3 hat wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Korundstruktur und löst sich maximal bis zu 25% in Fe_2O_3 /124/.

Aluminium war in allen Katalysatoren der Reihe 14 in so verschwindend kleinen Konzentrationen an der Oberfläche, daß es mit XPS nicht nachgewiesen werden konnte. Es wird auch in

keinem Falle, auch nicht unter Reaktionsbedingungen, an der Oberfläche angereichert. Selbst nach 14-stündiger H_2 -Behandlung bei $600^\circ C$, wobei auch metallisches Fe^0 entstand, konnte kein Al an der Oberfläche gefunden werden. Dies steht in krassem Gegensatz zu dem aus Fe_3O_4 , Al_2O_3 und K_2O bestehenden Ammoniakkatalysator, der im reduzierten Zustand eine starke Aluminiumanreicherung an der Oberfläche aufweist /119/.

In den Katalysatoren der Reihe 15 mit doppeltem $AlO(OH)$ -Gehalt konnten unabhängig von der Behandlungsart der Katalysatoren Oberflächenkonzentrationen von 0,1 - 0,2 % bei einer Bindungsenergie von 73,8 eV für Al 2p festgestellt werden. Vergleichbare Literaturwerte für Al^{3+} liegen in einem Bereich von $74,0 \pm 0,5$ eV (2p):

/115/: γ - Al_2O_3 mit 73,5 eV bezogen auf Au 4f7/2 = 83,8 eV.

/109/: $NiAl_2O_4$ mit 73,6 eV bezogen auf Au 4f7/2 = 83,8 eV.

/116,117/: Al_2O_3/Fe_2O_3 mit 74,5 eV bezogen auf C 1s = 285,0 eV.

Baranski und Mitarbeiter /125/ fanden in einer neueren Untersuchung an Al_2O_3/Fe_3O_4 -Systemen, daß Al_2O_3 bei Wasserdampfanwesenheit die Reduktionsrate von Fe_3O_4 wegen Formierung einer nicht porösen Schicht auf der Oberfläche absenkt.

5.1.5.2 Chrom

Ähnlich wie Aluminium konnte Chrom nur in wenigen Fällen an der Oberfläche mittels XPS identifiziert werden. Unter den Katalysatoren der Reihe 14 wurde Cr immer nur nach der H_2O -bzw. H_2O/EB -Behandlung an der Oberfläche mit einer Konzentration von ca. 3% und Bindungsenergien von $576,9 \pm 0,3$ eV für Cr 2p3/2 registriert. Am Katalysator St 1513 mit doppeltem CrO_3 -Gehalt wurden folgende Bindungsenergien gemessen:

St 1513/600°C: Cr 2p3/2 = 577,1 eV

Spin-Bahn-Aufspaltung = 9,8 eV

FWHM (2p3/2) = 4,3 eV.

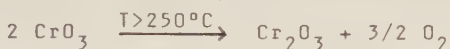
St 1513/H₂O/600°C: Cr 2p_{3/2} = 576,7 eV

Spin-Bahn-Aufspaltung = 10,0 eV

FWHM (2p_{3/2}) = 3,1 eV.

Aufgrund dieser Werte kann hier eindeutig auf die Oxidationsstufe +3 für Chrom geschlossen werden /70-73/. Das bei der Katalysatorherstellung verwendete Ausgangsprodukt CrO₃, d.h. Cr⁶⁺, konnte nicht nachgewiesen werden.

CrO₃ ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und wird bekanntlich beim Erhitzen unter O₂-Abgabe zu Cr₂O₃ reduziert /45/:



So fand man mit XPS-Untersuchungen, daß CrO₃ auf Trägermaterial wie γ-Al₂O₃ oder SiO₂ mit steigender Calciniertemperatur und steigendem CrO₃-Gehalt zunehmend zu Cr₂O₃ reduziert wird /58,69/. Dennoch kann in diesem Falle nicht davon ausgegangen werden, daß ausschließlich Cr³⁺ an der Oberfläche vorliegt. Okamoto et al. /71/ stellten bei Untersuchungen an einem CrO₃/γ-Al₂O₃-Katalysator fest, daß es während der XPS-Messungen zu einer Photoreduktion von dispersem CrO₃ zu Cr³⁺ kommt. Dieses Phänomen konnte mehrmals bestätigt werden /58, 59,61/. Will man Cr⁶⁺ neben Cr³⁺ quantitativ nachweisen, so ist es deshalb nötig, in relativ kurzer Zeit zu messen oder weniger intensive Röntgenstrahlung zu verwenden /69/. Bei den hier durchgeführten Messungen sind beide Bedingungen nicht erfüllt.

Cr⁶⁺ bildet eine tetraedrische und Cr³⁺ eine oktaedrische Sauerstoffkoordination im entsprechenden Oxid aus /60/. Es ist also durchaus denkbar, daß ein chromoxidhaltiges System nach dem Calzinieren (unter Normalbedingungen) im Volumen Cr₂O₃ und an der Oberfläche CrO₃ aufweist /56-58/.

Fe₂O₃ bildet mit Cr₂O₃ gut homogene feste Lösungen /15,25/ vom Typ Fe_xCr_{2-x}O₃ (Kap. 5.2). Fe_xCr_{2-x}O₃ mit 7 Gew.-% Cr₂O₃ dient z.B. als Katalysator bei der Wassergaskonversion. Die wirklich aktiven Komponenten werden auch hier erst unter den Reaktionsbedingungen gebildet (Formierung) /39/:

Fe_3O_4 aus Fe_2O_3 und Cr_2O_3 aus CrO_3 .

Die Wassergaskonvertierung kann aber bei den Cr-haltigen Styrolkatalysatoren nur geringen Einfluß haben, denn die katalytische Aktivität von $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sinkt mit zunehmender Wasserdampfanwesenheit und bei höheren Temperaturen ($T > 500^\circ\text{C}$) wegen eines auftretenden Sintereffekts stark ab /39/.

5.1.6 Elektronische Promotoren

5.1.6.1 Wolfram

Zur Identifizierung der Oxidationsstufe des Wolframs wurde das W 4f7/2-Signal herangezogen. Es konnte bei allen W-haltigen Katalysatoren unabhängig von der Behandlungsart ein konstanter Bindungsenergiebereich von $35,7 \pm 0,3$ eV gemessen werden, der W^{6+} zugeordnet werden muß /107-109/.

Die Reduzierbarkeit von WO_3 mit H_2 ist sehr stark von der Wechselwirkung des WO_3 mit seiner Umgebung abhängig. So kann z.B. bei $500^\circ\text{C}/\text{latm H}_2/2\text{h}$

WO_3 ohne weiteren Zusatz zu W^0 ,

WO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gar nicht und

WO_3 auf SiO_2 zu $\text{W}^{3+}/\text{W}^{4+}$ reduziert werden /107,109/.

Die viel untersuchte Reduktion von WO_3 in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Atmosphäre bleibt bei $\text{W}_{20}\text{O}_{58} \hat{=} \text{WO}_{2,9}$, einer Scherstruktur vom Typ $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ mit verzerrten, kanten- und eckenverknüpften WO_3 -Oktaedern /49c/, stehen /126-129/. Zwischen WO_3 und $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ kann aber mittels XPS nicht unterschieden werden.

Ein als Kaliumwolframat vorliegendes W^{6+} kann bis ca. 800°C nicht mit H_2 reduziert werden.

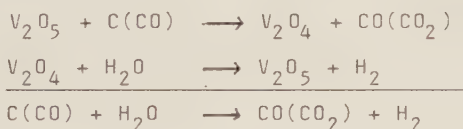
Die Ausbildung von Kaliumwolframaten bei der Katalysatorherstellung ist zu erwarten, da diese durch Erhitzen von WO_3 mit KOH , K_2O oder K_2CO_3 hergestellt werden können. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen kommt es allerdings wieder zu einer geringfügigen Zersetzung des Wolframats in K_2O und WO_3 /49c/.

Mit Fe_2O_3 reagiert WO_3 bis zu 800°C zu keiner Verbindung /50/.

Man kann also davon ausgehen, daß Wolfram in Form von WO_3 , Kaliumwolframat und in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Atmosphäre als $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ vorliegt.

5.1.6.2 Vanadium

Der V_2O_5 -Zusatz im Katalysator senkt die Benzolbildung, erhöht aber zugleich die Totalvergasung zu CO_2 , die durch zusätzliches WO_3 wieder zurückgedrängt wird ohne daß die Benzolbildung dabei wieder ansteigt. Man kann vermuten, daß es sich bei der C-Vergasung in Analogie zur SO_3 -Herstellung am V_2O_5 -Kontakt aus SO_2 und O_2 um folgenden Redoxzyklus handelt, wobei das Vanadiumpentoxid lediglich als Sauerstoffüberträger fungiert:



Bei der bei etwas niedrigeren Temperaturen ablaufenden oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol konnte am $\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysator eine V^{4+} -Spezies festgestellt werden /131,132/. Die hier für das V 2p3/2-Signal bestimmte Bindungsenergie war unabhängig von der Behandlungsart bei allen Katalysatoren (außer bei St 1516) im Bereich von $517,2 \pm 0,4$ eV. Es handelt sich um einen relativ weiten Bindungsenergiebereich, aber dennoch scheint eindeutig, daß es sich ausschließlich um Vanadium der Oxidationsstufe +5 handelt, wie ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt. In Tab. 5.1.4 sind einige Bindungsenergien von V 2p3/2 für V^0 , V^{4+} und V^{5+} zusammengestellt (in eV).

V ⁰	512,7				512,4
VO ₂ /V ⁴⁺	516,1			515,6	516,2
V ₂ O ₅ /V ⁵⁺	516,4	517,8	517,4	516,5	516,9
Aufladungskor- rektur	C 1s = 284,6	Al 2p= 74,8	C 1s= 285,0	C 1s= 284,4	----- -----
Literatur	/110/	/111/	/112/	/113/	/114/

Tab. 5.1.4

V 2p_{3/2}-Bindungsenergien in eV.

Vanadate haben wie auch Wolframate eine um ca. 0,5-0,7 eV höhere Bindungsenergie /111/ als die entsprechenden Oxide (V₂O₅ und WO₃). Man erkennt V₂O₃ und VO₂ auch an den größeren Halbwertsbreiten des 2p_{3/2}-Signals im Vergleich zu V⁰ und V₂O₅ /114/.

Da bei allen Katalysatoren (außer St 1516) nur V⁵⁺ festgestellt werden konnte, kann man lediglich aussagen, daß es sich um unverändertes V₂O₅ (in H₂O-Anwesenheit um VO₂(OH)) oder um Vanadate handelt. Letztere bilden sich aus V₂O₅ mit KOH oder K₂O beim Erhitzen. Ein Blick in das Phasendiagramm von K₂O (K₂CO₃) mit V₂O₅ /65/ zeigt auf, wie vielfältig diese beiden Komponenten miteinander reagieren, sodaß mit XPS eine eindeutige Identifizierung unmöglich ist.

Neuere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Dehydrierung von Ethylbenzol an TiO₂/V₂O₅-Katalysatoren /6-9/ ergaben einen Zusammenhang zwischen den Säure/Base-Eigenschaften der Oberfläche und der Aktivität, welche mit der Menge der sauren und basischen Zentren steigt. So wird ein bifunktionaler Mechanismus postuliert. Auffallend ist dabei, daß der Umsatz bei einer K₂O-Dotierung sinkt /9/.

Wie schon erwähnt, konnte die vermutete V⁴⁺-Spezies lediglich am Katalysator St 1516 nachgewiesen werden. Abb. 5.1.8 zeigt die schrittweise Reduktion von V⁵⁺ (V 2p_{3/2} = 517,7 eV) zu V⁴⁺ (V 2p_{3/2} = 515,6 eV), die auch mit einer Peakverbreiterung verbunden ist.

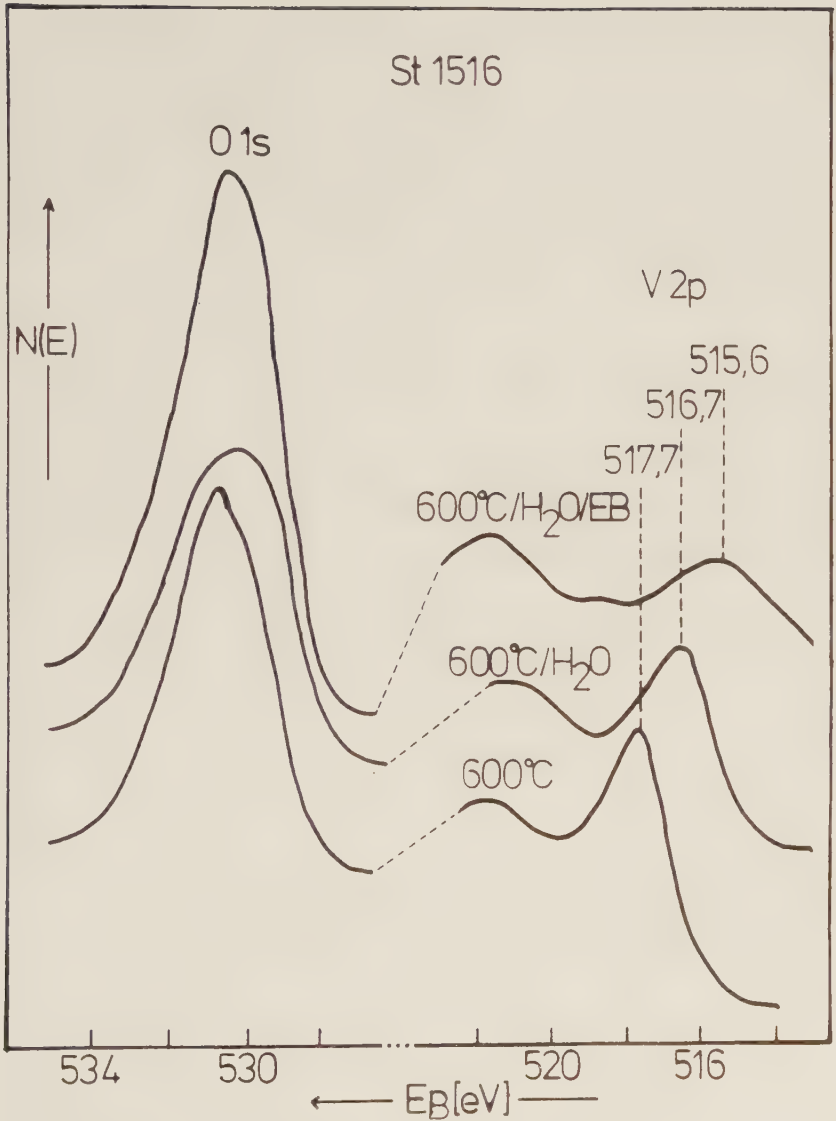
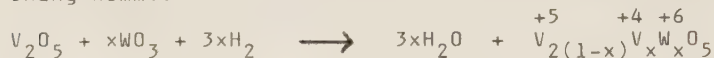


Abb. 5.1.8

Schrittweise Reduktion des Vanadiums von V^{5+} zu V^{4+} unter Reaktionsbedingungen (nur bei Katalysator St 1516 mit zehnfachem Gehalt an WO_3 und V_2O_5). Die angegebenen Bindungsenergien beziehen sich auf das V 2p_{3/2}-Signal.

Die Reduktion setzte teilweise auch schon bei der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf ein, da bei der Graphitvergasung H_2 entwickelt wurde. Weshalb lediglich am Katalysator St 1516 der V^{4+} -Zustand erhalten blieb, mag daran liegen, daß sowohl V_2O_5 als auch WO_3 in zehnfacher Konzentration vorliegen, so daß es unter H_2 -Einwirkung zur Stabilisierung von V^{4+} in einem gemischten Oxid des Typs $V_{2-y}W_yO_5$ gemäß folgender Gleichung kommt:



Vanadiumverbindungen dieser Art entstehen durch substitutionellen Einbau von W^{6+} in das V_2O_5 -Gitter, wobei teilweise V^{4+} -Ionen entstehen /64/. In ähnlicher Weise können sich auch bis zu 4 Mol-% Fe_2O_3 im V_2O_5 -Gitter lösen. Hier wird Fe^{3+} substitutionell und interstitiell eingebaut; zum Ladungsausgleich bilden sich V^{4+} -Ionen /63/.

Ein Vergleich der Analysenwerte der V- und W-haltigen Katalysatoren (St 1414, St 1417, St 1418, St 1420) mit den V- und W-freien Katalysatoren (St 1410, St 1411) ergab, daß ein Zusatz von V_2O_5 zusammen mit WO_3

- a) die Reaktionstemperatur erhöht,
- b) den Umsatz senkt,
- c) die Selektivität erhöht,
- d) mehr C_2H_4 und C_2H_6 entwickelt,
- e) weniger CH_4 , Toluol und Benzol entwickelt und
- f) die Vergasung zu CO und CO_2 verringert.

5.1.7 Lithium

Lithium kann naturgemäß mittels XPS nur an der Bindungsenergie des $1s$ -Elektrons (≈ 55 eV) identifiziert werden. Da der Anregungsquerschnitt für dieses Elektron sehr klein ist (0,0593 bei $Mg-K_{\alpha}$ -Strahlung)/133/, kann Lithium bei gleichzeitiger Eisenanwesenheit nicht identifiziert werden, da das Fe $3p$ -Signal mit einem Anregungsquerschnitt von 1,575 ($Mg-K_{\alpha}$) bei gleicher Bindungsenergie erscheint und damit das Lithiumsignal überdeckt.

Um Informationen über Li zu bekommen, muß man sich also anderer Methoden bedienen.

Ein einfacher Test mit dem Stabmagneten an allen ungebrauchten Katalysatoren ergab, daß alle Li-haltigen Katalysatoren ferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Es mußte also nach einer ferromagnetischen Lithiumverbindung gesucht werden.

5.2 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Von einigen gebrauchten und ungebrauchten Katalysatoren wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Die Tabellen 5.2.1 bis 5.2.6 geben die aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen erhaltenen d-Werte und die dazu geschätzten Intensitäten an (linke Seite). Rechts davon befinden sich die zur Identifizierung der entsprechenden Verbindungen benutzten Werte der ASTM-Kartei (American Society for Testing and Materials). Es konnten nicht alle Linien zugeordnet werden.

Folgende Strukturen wurden nachgewiesen:

Gebrauchte Katalysatoren (→ 5.2.1)

St 1417(Al,V,W,Li): $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 St 1418(Cr,V,W,Li): $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ungebrauchte Katalysatoren (→ 5.2.2)

St 1418(Cr,V,W,Li): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$
 St 1515(2Al,10V) : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 St 1516(2Al,10V,10W,10Li): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 LiFe_5O_8
 Li_3VO_4 /47/
 St 1513(2Cr) : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$
 $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ /66/.

5.2.1 Gebrauchte Katalysatoren

Die gebrauchten Katalysatoren zeigen ausschließlich die Linien von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dies läßt aber darauf schließen, daß der wirkliche Zustand unter Reaktionsbedingungen Fe_3O_4 ist, denn $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kann aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nur über Fe_3O_4 als Zwischen-

produkt gebildet werden. Eine direkte Umwandlung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist unter den gegebenen Bedingungen ($600^\circ\text{C}/\text{EB}/\text{H}_2\text{O}$) nicht möglich /48,49a/. Das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entsteht beim Abkühlen des gebrauchten Katalysators in etwas O_2 -Atmosphäre. Es ist aus rein technischen Gründen nicht möglich, den Katalysator im UHV oder unter vollständiger O_2 -Abwesenheit abkühlen zu lassen.

- 1) Die Probe muß im Reaktor abkühlen, d.h., daß erst nach ca. 12-15h-Raumtemperatur erreicht werden kann.
- 2) Ab einer Temperatur von ca. 400°C mußte der Reaktor vom Pumpsystem abgetrennt werden, was zur Folge hatte, daß relativ schnell Luft in das System eindrang. Auch der Versuch, die Probe im Stickstoffstrom erkalten zu lassen, blieb erfolglos. Es genügen Spuren von O_2 zur Oxidation von Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /48/. Die Oxidation geschieht in einem Temperaturbereich von $200\text{-}400^\circ\text{C}$ /49/.

Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ haben sehr ähnliche Strukturen, sodaß diese sehr leicht ineinander überführt werden können. In beiden Fällen befinden sich Eisenionen in Tetraeder-und Oktaederlücken der fcc-Sauerstoffpackung.

Ein Vergleich mit den ungebrauchten Katalysatoren macht deutlich, daß die Katalysatoren nach der Reaktion außer dem Eisenoxidkern nur noch röntgenamorphe Phasen enthalten, d.h. alle im ungebrauchten Zustand noch zusätzlich vorhandene kristalline Strukturen (z.B. LiFe_5O_8 , $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$) werden unter den Reaktionsbedingungen zerstört.

5.2.2 Ungebrauchte Katalysatoren

Die bei St 1513 angegebene Verbindung $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ kann nicht als gesichert angesehen werden. Die gemessenen Linienintensitäten sowie die d-Werte stimmen zwar gut mit den Literaturdaten überein /66/, aber sie fallen fast alle mit den Linien von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zusammen. Dennoch ist es durchaus denkbar und sinnvoll, daß eine feste Lösung des schon in Kap. 5.1.5.2

beschriebenen Typs $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ vorliegt.

Da der Katalysator St 1516 die zehnfachen Mengen an V_2O_5 , WO_3 und Li_2CO_3 enthält, können Volumenkomponenten, die neben $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auch in geringer Menge in Katalysator St 1417 eventuell enthalten sind, mit Hilfe der Röntgenbeugung erkannt werden. So konnte nachgewiesen werden, daß das als Carbonat zugegebene Lithium beim Calcinieren zum einen zu Li_3VO_4 und zum anderen zu LiFe_5O_8 umgesetzt wird. Li_3VO_4 entsteht bei 900°C aus V_2O_5 und Li_2CO_3 und hat einen Schmelzpunkt von 1037°C . Die Struktur kann vom Wurzit-Typ hergeleitet werden: Li- und V-Ionen in Tetraederlücken einer hcp-Sauerstoffpackung /47/.

Es ist bemerkenswert, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium keine entsprechende, nicht röntgenamorphe Volumenkomponente Kaliumvanadat vorgefunden wurde.

5.2.2.1 LiFe_5O_8

Bei LiFe_5O_8 handelt es sich um eine Spinellstruktur, die von Fe_3O_4 hergeleitet werden kann: Je zwei in Oktaederlücken befindliche Fe^{2+} -Ionen des Magnetits werden durch ein Fe^{3+} - und ein Li^+ -Ion ersetzt /14/. LiFe_5O_8 hat die bereits erkannten ferromagnetischen Eigenschaften.

In LiFe_5O_8 wird zwar die Oxidationsstufe +3 des Eisenions stabilisiert, aber die Spinellstruktur des Magnetits ist bereits vorgebildet.

Dry und Ferreira /15/ beschrieben bereits die Promotoreigenschaften von Li in Fe_3O_4 , sprachen dabei aber nicht von einer Verbindung " LiFe_5O_8 ".

Empirisch wurde festgestellt, daß Li_2CO_3 -haltige Katalysatorstränge sich beim Calcinieren nicht aufblähen, die Selbstregenerierfähigkeit dieser Katalysatoren aber gesenkt wird. Ein Vergleich der Analysenwerte von Li-haltigen mit Li-freien Katalysatoren

(St 1414(Al,V,W) mit St 1417(Al,V,W,Li) und

St 1420(Cr,V,W) mit St 1418(Cr,V,W,Li) im Versuchsreaktor

der BASF ergab, daß die Li-haltigen Typen

- a) mehr CO und CO₂ entwickeln,
- b) weniger CH₄, C₂H₄, C₂H₆ und Benzol bilden und
- c) bei etwas niedrigerer Temperatur betrieben werden können.

Da das zugesetzte Lithium vornehmlich als Volumenverbindung vorliegt, sollte es keinen starken Einfluß bei oberflächen-spezifischen Reaktionen haben. Die verringerte Entwicklung von Crackprodukten (b) sowie die abgesenkte Selbstregenerier-fähigkeit können Folgen der niedrigeren Reaktionstemperatur (c) sein.

Tabelle 5.2.1 ST 1418 nach der Reaktion

4 θ	I	d (hkl)	d (hkl) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	I
163,2	80	1,482	1,48	53
147,6	70	1,613	1,61	33
138,0	10	1,710	1,70	12
110,4	10	2,091	2,08	24
90,2	100	2,526	2,52	100
76,5	40	2,956	2,95	34

Tabelle 5.2.2 St 1417 nach der Reaktion

4 θ	I	d(hkl) gemessen	d(hkl) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	I
163,2	90	1,482	1,48	53
147,4	70	1,615	1,61	33
145,2	5	1,636		
137,8	8	1,712	1,70	12
131,7	5	1,782		
110,0	70	2,098	2,08	24
98,8	3	2,318	2,32	5
94,2	3	2,424	2,41	1
90,1	100	2,528	2,52	100
81,3	50	2,789	2,79	19
76,2	60	2,968	2,95	34
68,7	5	3,280		
46,0	5	4,854	4,82	5

St 1418 / unbehandelt

4 θ (mm)	I	d (hkl) gemessen	d (hkl) α -Fe ₂ O ₃	I	d (hkl) KFe ₁₁ O ₁₇	I
167,2	30	1,453	1,452	35		
162,6	40	1,487	1,484	35		
149,5	20	1,596	1,596	16		
139,5	40	1,694	1,690	60	1,699	5
127,2	40	1,838	1,838	40		
104,2	10	2,205	2,201	30		
90,6	60	2,515	2,51	50		
89,2	5	2,545			2,547	70
85,5	5	2,657			2,652	35
84,2	100	2,696	2,69	100		
80,2	5	2,826			2,832	85
76,1	60	2,972			2,974	60
61,2	5	3,671	3,66	25		
18,7	70	11,885			11,89	100

Tabelle 5.2.3

St 1516 / unbehandelt

4 θ	I	d (hkl) gemessen	d (hkl) LiFe_5O_8	I	d (hkl) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	I
167,1	1	1,454			1,452	35
165,2	5	1,468	1,469	85		
162,8	1	1,485			1,484	35
149,4	5	1,597	1,598	70	1,596	16
139,5	5	1,694	1,696	25	1,690	60
127,2	1	1,838			1,838	40
111,2	2	2,077	2,074	40	2,07	2
104,5	2	2,200			2,201	30
91,1	100	2,502	2,50	100	2,51	50
84,3	10	2,694			2,69	100
77,4	5	2,923	2,93	60		

4 θ	I	d (hkl) gemessen	d (hkl) Li_3VO_4	I
60,5	5	3,712	3,72	60
56,9	1	3,942	3,97	80
54,0	50	4,172	4,17	100
53,7	50	4,149	4,15	100
50,1	1	4,460		

Tabelle 5.2.4

St 1515 / ungebraucht

4 θ (mm)	I	d(hkl) gemessen	d(hkl) α -Fe ₂ O ₃	I
167,2	90	1,453	1,452	35
165,0	5	1,469		
163,0	90	1,484	1,484	35
152,0	3	1,573		
149,5	5	1,596	1,596	16
145,4	1	1,634	1,634	4
140,0	60	1,688	1,69	60
127,2	60	1,838	1,838	40
125,2	5	1,865		
119,0	5	1,952		
114,0	5	2,011		
111,1	3	2,078	2,070	2
104,5	20	2,200	2,201	30
102,1	2	2,250		
100,0	2	2,292		
96,2	5	2,377		
91,0	90	2,505	2,51	50
84,2	100	2,696	2,69	100
82,2	3	2,759		
80,2	5	2,826		
76,2	10	2,968		
72,4	5	3,118		
66,0	10	3,411		
61,0	10	3,682	3,66	25
55,4	5	4,047		
28,0	10	7,948		
21,2	10	10,487		

Tabelle 5.2.5

St 1513 / ungebraucht

4 θ (mm)	I	d(hkl) gemessen	d(hkl) $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$	I Fe_2O_3	d(hkl) $\alpha-Fe_2O_3$	I	d(hkl) (Cr,Fe) $_2O_3$	I $_2O_3$
167,2	90	1,453			1,452	35		
164,8	2	1,472	1,479	55			1,47	80
163,0	90	1,484	1,488	30	1,484	35		
152,3	3	1,571	1,569	14				
149,5	5	1,596			1,596	16	1,59	20
145,4	1	1,634			1,634	4		
144,4	1	1,644	1,642	18				
140,0	80	1,689	1,683	40	1,69	60	1,68	100
127,2	80	1,838	1,840	4	1,838	40	1,83	80
125,5	5	1,860	1,854	2				
114,0	5	2,011						
111,1	3	2,078			2,070	2	2,06	20
104,5	20	2,200			2,201	30	2,19	80
102,0	2	2,250	2,256	30				
100,0	2	2,292						
96,2	5	2,377	2,379	50				
90,9	100	2,507	2,504	5	2,51	50	2,51	80
89,2	5	2,545	2,547	70				
85,8	5	2,649	2,649	70				
84,2	100	2,696			2,69	100	2,69	80
82,2	3	2,759						
80,2	5	2,826	2,832	85				
76,1	15	2,971	2,974	60				
61,2	10	3,671			3,66	25	3,68	80
55,4	5	4,047						
37,5	10	5,947	5,948	40				
18,8	50	11,82	11,89	100				
17,0	2	13,071						

Tabelle 5.2.6

5.2.2.2 $K_2O \cdot nFe_2O_3$

Auffallend ist, daß die Verbindung $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$ nur in ungebrauchten Katalysatoren vorkommt und hier auch nur in solchen, die keine hohen W- und V-Konzentrationen aufweisen (Reihe 14).

Da in den folgenden Kapiteln immer wieder Bezug auf diese Verbindung genommen werden muß, ist es wichtig, deren Struktur und daraus resultierende Eigenschaften genau zu kennen. Identifiziert wurde diese Verbindung mit Hilfe der ASTM-Kartei. Sie wurde dort (Nr. 25-651) unter der Bezeichnung " $KFe_{11}O_{17} \cong 0,5 K_2O \cdot 11Fe_2O_3$ " geführt. Das genaue Molverhältnis von K_2O zu Fe_2O_3 scheint aber umstritten zu sein. So glaubte man an Molverhältnisse, die in Tab. 5.2.7 chronologisch geordnet aufgelistet sind.

Jahr	Literatur	angenommenes Molverhältnis $K_2O:Fe_2O_3$
1954	/85/	1:11
1957	/86/	1:11
1961	/84/	1:7
1963	/75/	1:6
1965	/83/	1:5
1975 + 1979	/82,76/	1:6,0-6,8
1976 + 1967	/77-79/	$1 + x:11$ mit $0,6 < x < 0,68$

Tabelle 5.2.7

Scholder und Mansmann /75/ fanden mit röntgenographischen Untersuchungen von Proben, die durch Glühen von Pulvergemischen K_2CO_3 mit $\alpha-Fe_2O_3$ bei 900°C hergestellt wurden, daß bei den Molverhältnissen K_2O/Fe_2O_3 von 1:1,3 bis 1:10 immer das gleiche Röntgenogramm entsteht. Zusätzlich wurden die Linien von $KFeO_2$ ($\cong 1:1$) und $\alpha-Fe_2O_3$ ($\cong 1:\infty$) festgestellt. Abb. 5.2.1 gibt graphisch die Koexistenz der verschiedenen

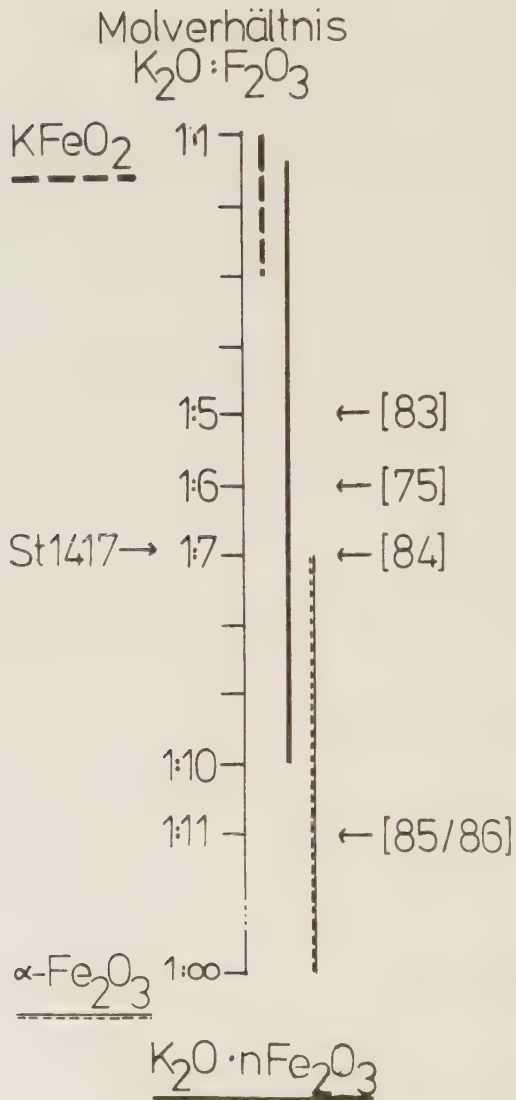


Abb. 5.2.1

Der röntgenographische Befund einer von Scholder und Mansmann /75/ durchgeführten Untersuchung der thermischen Reaktionsprodukte $K_2O \cdot nFe_2O_3$ ($n \geq 1$).

Verbindungen in Abhängigkeit der Molverhältnisse an. Das für die Styrolkatalysatoren der Reihe 14 errechnete Molverhältnis ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Um Verwirrungen zu vermeiden, soll im Zusammenhang mit den hier untersuchten Styrolkatalysatoren von einer Verbindung des allgemeinen Typs $K_2O \cdot nFe_2O_3$ gesprochen werden.

Die Kenntnis der Struktur sowie der physikalisch-chemischen Eigenschaften von $K_2O \cdot nFe_2O_3$ gibt Antwort auf die Fragen

- 1) weshalb Kalium an der Oberfläche des ungebrauchten Katalysators angereichert vorliegt und
- 2) wie es zu der noch stärkeren K-Anreicherung unter Reaktionsbedingungen kommt (Ergebnisse der quantitativen XPS-Untersuchungen in Kap. 5.3.2).

Die zu $K_2O \cdot nFe_2O_3$ isomorphe Verbindung $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ist sehr gut bekannt /80,81/ und findet wegen der hohen Beweglichkeit der Natriumionen in der Natrium/Schwefel-Batterie als "fester Elektrolyt" Anwendung. Abb. 5.2.2 stellt die als "Tonerden" bekannten Typen $Na_2O \cdot 11Al_2O_3 \hat{=} \beta-Al_2O_3$ und $Na_2O \cdot 5Al_2O_3 \hat{=} \beta''-Al_2O_3$ nach einer von Bevan et al./74/ durchgeführten Strukturanalyse dar. Es handelt sich dabei um schichtweise aufeinanderliegende Spinellpakete Al_2O_3 , wobei jedes dieser Pakete aus vier dicht gepackten Sauerstoffatomlagen entlang der c-Achse besteht (O:ccp, Al: $\tau+\omega$). Zwischen den einzelnen Paketen befindet sich ähnlich einer Intercalationsverbindung das Alkalioxid. In dieser Ebene ist die ccp-Packung der O-Atome nur zu 1/4 gefüllt ($\beta-Al_2O_3$), d.h. hier liegt eine relativ geringe Atomdichte vor, die die große Beweglichkeit der Alkaliionen unterstützt. Die Spinellblöcke werden untereinander nur über leichte O-Al-O-Bindungen zusammengehalten /87/. Die beiden in 5.2.2 abgebildeten Phasen β - und β'' - Al_2O_3 unterscheiden sich außerdem durch die Stapelfolge der Sauerstoffpackungslagen entlang der c-Achse:

$\beta-Al_2O_3$: (ABCA)B(ABCA)C(ABCA)B....

$\beta''-Al_2O_3$: (ABCA)B(CABC)A(BCAB)C....

Wichtig ist, daß diese beiden Phasen innerhalb eines Kristal-

liten ungeordnet ineinander verwachsen können /74/, was nichts anderes heißt, als daß beliebige Molverhältnisse $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ zwischen 1/11 und 1/5 erhalten werden können.

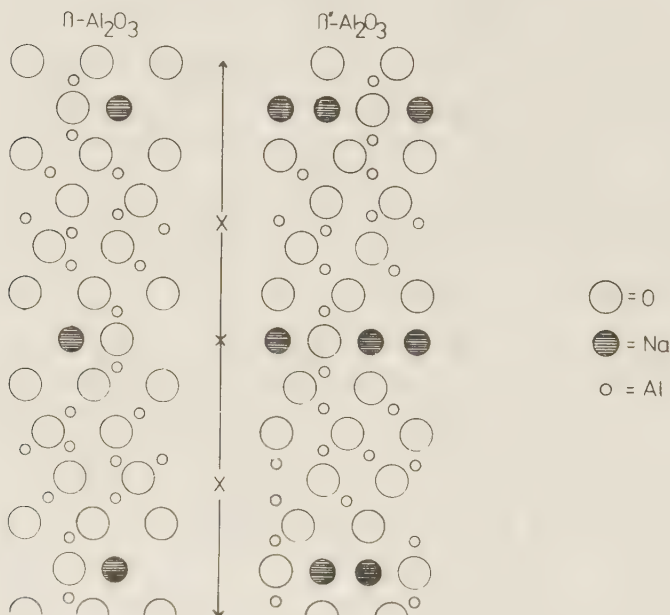


Abb. 5.2.2

Strukturen von $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\hat{=}\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) und $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\hat{=}\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) /74/ isomorph zu $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Diese Betrachtungen von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ können in analoger Weise auf das System $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ übertragen werden, das von Dudley et al. /77-79/ sehr genau auf elektronische und ionische Leitfähigkeit sowie bezüglich des chemischen Diffusionsverhaltens untersucht wurde. Diese Autoren beschrieben die vorliegende Verbindung mit der Formel " $\text{K}_{1+x}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ ". In Abb. 5.2.3 sind die möglichen Plätze für die K^+ -Ionen innerhalb der Ebene zwischen den Spinnellblöcken

abgebildet. Die hohe Ionenbeweglichkeit kommt dadurch zustande, daß die K^+ -Ionen zwischen diesen Plätzen wie in einem zweidimensionalen Wabennetz wandern können. Die ABR-Plätze gibt es nur bei der dem $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ analogen Stapelfolge der O-Pckungslagen (ABCA)B(ABCA)C(ABCA)B.. .

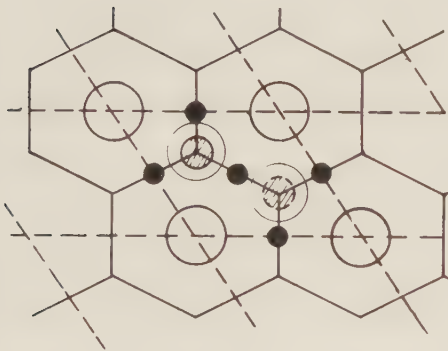
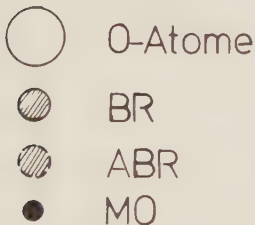


Abb. 5.2.3

Aufsicht auf die Alkalischiicht einer "Tonerde"-Struktur. Innerhalb dieser Ebene können sich die Alkaliionen zwischen "Beevers-Ross" (BR)-, "Anti-Beevers-Ross" (ABR)- und "Mid Oxygen"-Plätzen bewegen /79/ (Ionenleitung entlang eines Wabennetzes). Eine Raute (---) entspricht der "zweidimensionalen" Einheitszelle.



Im Gegensatz zum isomorphen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ zeichnet sich $\text{K}_{1+x}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ neben der guten ionischen Leitfähigkeit auch durch eine besondere elektronische Leitfähigkeit aus, da bei den Fe^{3+} -Ionen die Reduktionsmöglichkeit zu Fe^{2+} besteht. Außerdem kann die Existenz von K^0 mit erwogen werden, das im Rahmen der Graphitvergasung oft als mögliche Zwischenstufe postuliert wird. Dudley und Mitarbeiter beschrieben

die Möglichkeit einer Defektstruktur, bei der ein K^+ -Überschuß durch ein Fe^{3+} -Defizit ausgeglichen wird

($K_{1+x}Fe_{11-x/3}O_{17}$) und einer Defektstruktur mit zusätzlicher Ladungskompensation durch den Übergang von Fe^{3+} zu Fe^{2+} -Ionen ($K_{1,09-x}Fe_{11-x}^{+3}Fe_x^{+2}O_{11,045}$) /77-79/.

5.2.3 Katalysatorreduktion unter Reaktionsbedingungen

Die im Zusammenhang mit den Styrolkatalysatoren relevanten Eigenschaften von $K_2O \cdot nFe_2O_3$ können also wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Spinellstruktur von Fe_2O_3 .
2. Gleichzeitige Anwesenheit von Fe^{2+} und Fe^{3+} .
3. Hohe Beweglichkeit der K^+ -Ionen.

Wegen 1) und 2) hat die Struktur also die Eigenschaften eines quasi präformierten Magnetits, was die Reduktion zu Fe_3O_4 erleichtert.

Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften kann die bei der Formierung eintretende K-Anreicherung ($\rightarrow$ Abb. 5.3.19) an der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen folgendermaßen erklärt werden:

Durch die C-Vergasungsreaktion und die Dehydrierung stellt sich in der Gasphase ein H_2/H_2O -Gleichgewicht ein, das reduzierend auf die Fe_2O_3 -Spinellblöcke wirkt. Dabei kommt es zu einer Art Kondensation der Spinellpakete, wobei das leicht bewegliche Kalium an die Oberfläche der Kristallite diffundiert, da es in dem entstehenden Magnetit wegen seiner Ionengröße nicht gelöst wird. An der Kristallitoberfläche wird es als K_2O oder als eine nichtstöchiometrische K-O-Spezies abgeschieden. Die Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ wird also bei der Katalysatorformierung zerstört, was erklärt, weshalb diese bei den gebrauchten Katalysatoren nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

1969 fanden Shibata und Kiyoura /27,29/, daß K^+ -Zusätze zu Fe_2O_3 -Katalysatoren eine Schrumpfung beim Calcinieren ver-

hinderten und stellten mittels Aktivitätsmessungen fest, daß $K_2O \cdot nFe_2O_3$ gegenüber reinem Fe_2O_3 eine stark verbesserte Aktivität aufwies aufgrund einer erhöhten Konzentration von aktiven Stellen an der Katalysatoroberfläche (hoher präexponentieller Faktor).

5.3 Quantitative Analyse der XPS-Messungen

5.3.1 Untersuchungen an Katalysatorpreßlingen

Da die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen u.a. auch einem gewissen H_2 -Partialdruck ausgesetzt werden, war es interessant, die Reduktionswirkung von H_2 allein auf die Katalysatoren bei $600^\circ C$ zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Katalysatoren der Reihe 14 in Form von Pulverpreßlingen (Kap. 4.4) an einer heizbaren Manipulatorspitze angebracht. Die Proben wurden vor der H_2 -Begasung auf $600^\circ C$ geheizt und, um den Kohlenstoff zu entfernen, vorab mit O_2 behandelt (Abb. 5.3.1 und 5.3.2). Der Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche der unbehandelten Katalysatoren betrug bis zu 48%, konnte durch das Heizen auf $600^\circ C/1h$ lang auf 20% und weniger reduziert werden und schließlich mit der O_2 -Behandlung fast völlig entfernt werden.

Die Reduktion mit Wasserstoff führte in manchen Fällen wieder zu einer leichten C-Anreicherung bis auf ca. 15%. Es handelt sich dabei um nachdiffundierenden Kohlenstoff. Das Heizen auf $600^\circ C$ sowie die O_2 -Behandlung führten außer der C-Entfernung keine qualitativen und quantitativen Veränderungen herbei. Die Wasserstoffbehandlung dagegen ($600^\circ C/10^{-6} Torr H_2/12-14h$) verursachte drastische Veränderungen. Fe_2O_3 wurde teilweise zu metallischem Fe^0 reduziert. Abb. 5.1.7 zeigt dies am Beispiel von St 1410. Zugleich kam es zu einer starken Eisenanreicherung an der Oberfläche (Abb. 5.3.2), während die Kaliumkonzentration sichtlich abnahm (Abb. 5.3.1).

Abb. 5.3.1

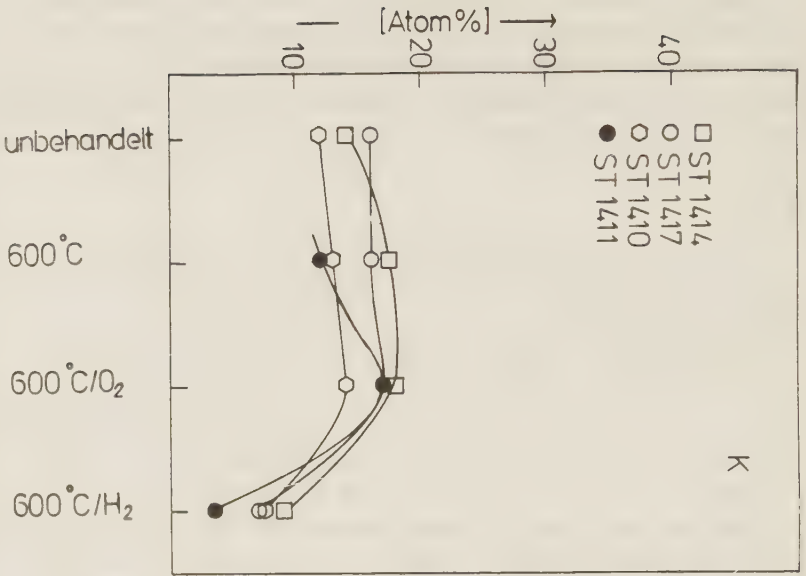


Abb. 5.3.2

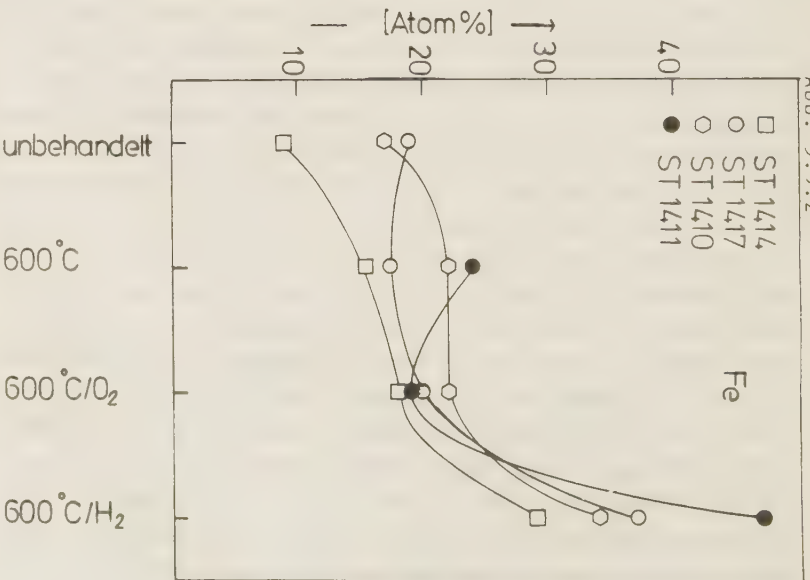


Abb. 5.3.1 und 5.3.2 Bei der Reduktion der Katalysatorpreßlinge nimmt der K-Gehalt an der Oberfläche ab. Eisen wird zu Fe⁰ reduziert und reichert sich stark an.

Dieser Effekt tritt am stärksten bei St 1411 auf. Dieser Katalysator enthält im Gegensatz zu St 1410, St 1417 und St 1414 nicht Aluminiumoxid, sondern Chromoxid als Strukturpromotor.

Der Kaliumverlust ist, ähnlich dem beim Ammoniakkatalysator, damit zu erklären, daß K^+ zwar auf Eisenoxid, nicht aber auf metallischem Fe^0 bei hohen Temperaturen stabil ist. Die Desorptionskurven von K und O nach der Kaliumbelegung und anschließender O_2 -Begasung eines $Fe(poly)$ -Kristalls zeigen, daß bei ca. $380^\circ C$ Kalium und ab ca. $480^\circ C$ Kalium zusammen mit Sauerstoff desorbieren [119/].

Aus diesen Reduktionsexperimenten an den Styrolkatalysatoren geht hervor, wie wichtig die Wasserdampfanwesenheit bei der Reaktion ist. Denn gerade der Dampfzusatz verhindert ja die Weiterreduktion von Magnetit zu metallischem Fe^0 und damit auch den Verlust der Aktivkomponente Kalium.

Bei den V- und W-haltigen Katalysatoren St 1414 und St 1417 nahm die Reduktion mit H_2 auf die Oxidationsstufe sowie auf die Oberflächenkonzentration des Wolframs keinen Einfluß. Vanadium hingegen konnte nach der Reduktion nicht mehr an der Oberfläche nachgewiesen werden. Inwieweit das Vanadium unabhängig von Kalium oder mit diesem zusammen desorbierte, kann hier nicht entschieden werden.

Während für Kalium Verluste von 8-10 % der Oberflächenkonzentration gemessen wurden, handelt es sich bei Vanadium nur um etwa 0,5 -2,5 %. Tabelle 5.3.1 gibt einen Überblick über die Änderung der Oberflächenzusammensetzung durch die Reduktion mit H_2 am Beispiel von Katalysator St 1414 (Preßling).

Atom-%	C	K	Fe	O	W	V
St 1414						
oxidiert	0	18	18	60	1	2,5
reduziert	0	9	29	60	1,5	0

Tab. 5.3.1

5.3.2 Untersuchungen an Katalysatorschüttungen

Die Katalysatorschüttungen wurden jeweils wie in Kap. 4.4 beschrieben in mehreren Schritten untersucht. Die unbehandelten Katalysatoren enthielten bis zu 50% Kohlenstoff und zeigten unregelmäßige Aufladungseffekte. Durch Heizen der Proben auf 600°C konnten diese beseitigt werden und der C-Gehalt sank auf 5-20 % ab. Die Behandlung mit Wasserdampf bei 600°C führte zur völligen C-Entfernung. Nach der Reaktion waren die gebrauchten Katalysatoren der Reihe 14 mit 0-12%, die der Reihe 15 mit bis zu 90% Kohlenstoff versehen (s.a. Abb. 5.3.24).

5.3.2.1 Bildung von flüchtigen Agglomeraten an der Katalysatoroberfläche

Die von den Schüttungen erhaltenen Spektren unterschieden sich von denen der Preßlinge durch zusätzlich auftretende, chemisch nicht sinnvolle Verschiebungen zu höherer Bindungsenergie und durch Peakverbreiterungen. Besonders stark trat dieser Effekt bei den höher dotierten Katalysatoren der Reihe 15 auf. Neben den in Kap. 5.1 beschriebenen Hauptsignalen traten auf der Seite höherer Bindungsenergie zusätzlich Peakanteile auf, die im Falle der 14-Katalysatoren relativ klein, im Falle der 15-Katalysatoren jedoch manchmal so groß waren, daß es schwerfiel, sie vom Hauptsignal zu unterscheiden.

$$\begin{array}{ll} \text{Z.B. } K^{+} : & K \ 2p_{3/2} \ \Delta E_B = 1,5 - 2,0 \text{ eV} \\ & W^{6+} \quad W \ 4f_{7/2} \ \Delta E_B = 1,4 - 2,0 \text{ eV} \end{array}$$

Daß es sich dabei nicht um Verschiebungen im chemischen Sinne handelt, erkennt man daran, daß

- a) es sich im Falle von Wolfram um eine Oxidationsstufe größer als +6 handeln müßte und

b) im Falle von Kalium prinzipiell derartig große Bindungsenergieunterschiede nicht möglich sind. Die ΔE_B -Breite (2p3/2) von Kaliumverbindungen unterschiedlichster Art liegt maximal bei ca. 1,1 eV /118/.

Die einzig mögliche Erklärung für dieses Phänomen sind mikroskopische Aufladungen, die diese Verschiebung zu höheren Bindungsenergien verursachen.

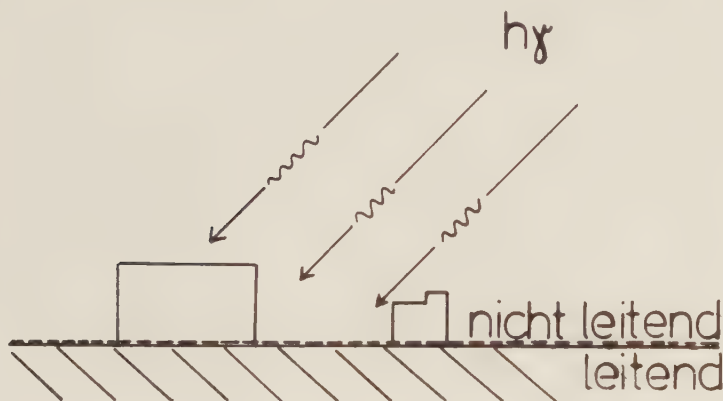


Abb. 5.3.3 Modellbild I:

Die Katalysatoroberfläche besteht aus einer gut und einer schlecht leitenden Phase, was zu mikroskopischen Aufladungseffekten führt. Die nichtleitenden "Inseln" enthalten K, V, W und O.

Das Modellbild I zeigt, wie die Katalysatoroberfläche beschaffen sein dürfte:

Auf einer leitenden Grundlage bestehend aus den volumenspezifischen Komponenten des jeweiligen Katalysatortyps ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder Fe_3O_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, LiFe_5O_8 und eventuell Vanadium- und Wolframverbindungen) befinden sich nicht leitende Inseln, die hauptsächlich aus Kalium bestehen, aber auch V, W, O und OH enthalten können.

Dieses Modell gilt sowohl für den ungebrauchten als auch für den gebrauchten Katalysator, da das beschriebene Aufladungsphänomen unabhängig von der Katalysatorbehandlung bei allen Schüttungen auftritt.

Die Abb. 5.3.4 zeigt am Beispiel des Kaliums, wie es durch additive Überlagerung der K 2p-Signale der leitenden und der nicht leitenden K-Spezies von im Reaktor behandelten Styrolkatalysatoren zu den relativ breiten Kaliumspektren kommt.

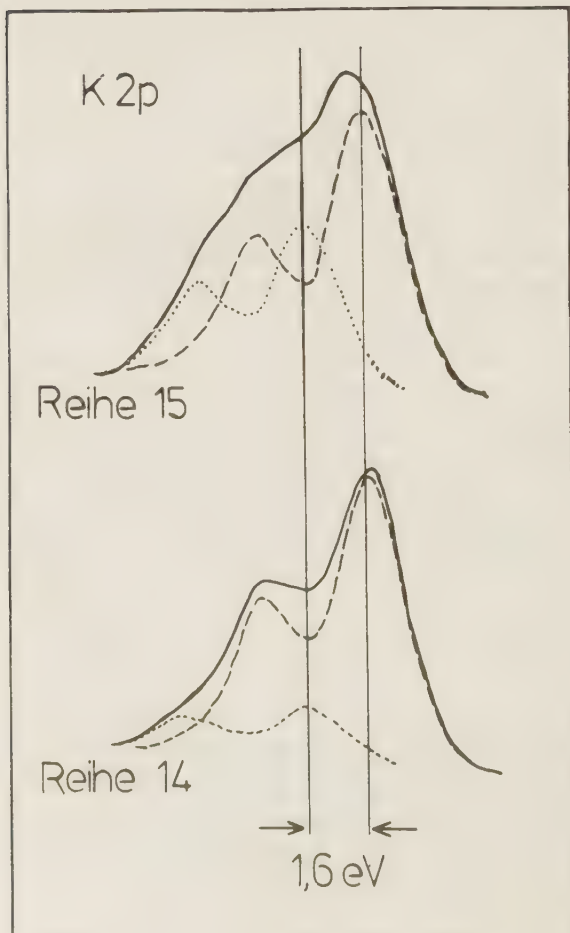


Abb. 5.3.4

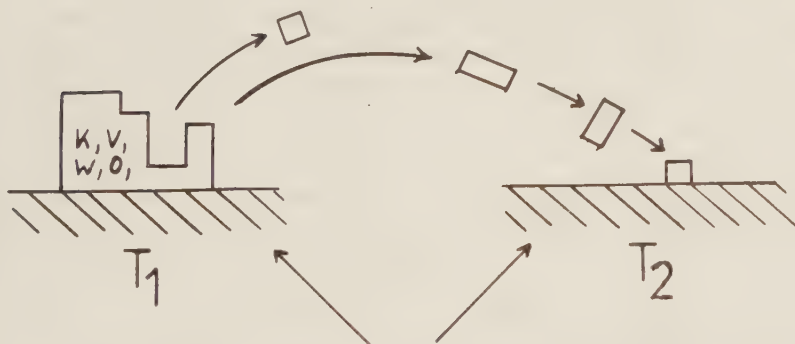
Typisches Aussehen der K 2p-Spektren von Katalysatoren der Reihen 14 und 15, die durch Überlagerung von je zwei Anteilen (leitend und nicht leitend) mit einer Verschiebung von 1,6 eV entstehen.

Je größer der nicht leitende , um ca. 1,5-2,0 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Anteil wird, desto schlechter ist die Aufspaltung zwischen $K 2p_{1/2}$ und $K 2p_{3/2}$ erkennbar. Das Spektrum oben ist typisch für einen Katalysator der Reihe 15, während die Katalysatoren der Reihe 14 allgemein das Aussehen des unteren Spektrums haben. Da die "Entfaltung" derartiger Spektren ohne Computerhilfe nicht zuverlässig ausgeführt werden kann, wurde dies unterlassen. Abb. 5.3.4 dient lediglich Anschauungszwecken.

Es stellen sich nun folgende Fragen:

1. Von welcher Beschaffenheit sind diese schlecht leitenden Inseln auf der Oberfläche und wie entstehen sie ?
2. Weshalb konnte dasselbe Phänomen nicht an den Preßlingen beobachtet werden ?

Die Beantwortung dieser Fragen führt zu einem zweiten Modellbild (Abb. 5.3.5).



Katalysatoroberfläche od. Rohrwand
 $T_1 > T_2$

Abb. 5.3.5 Modellbild II:

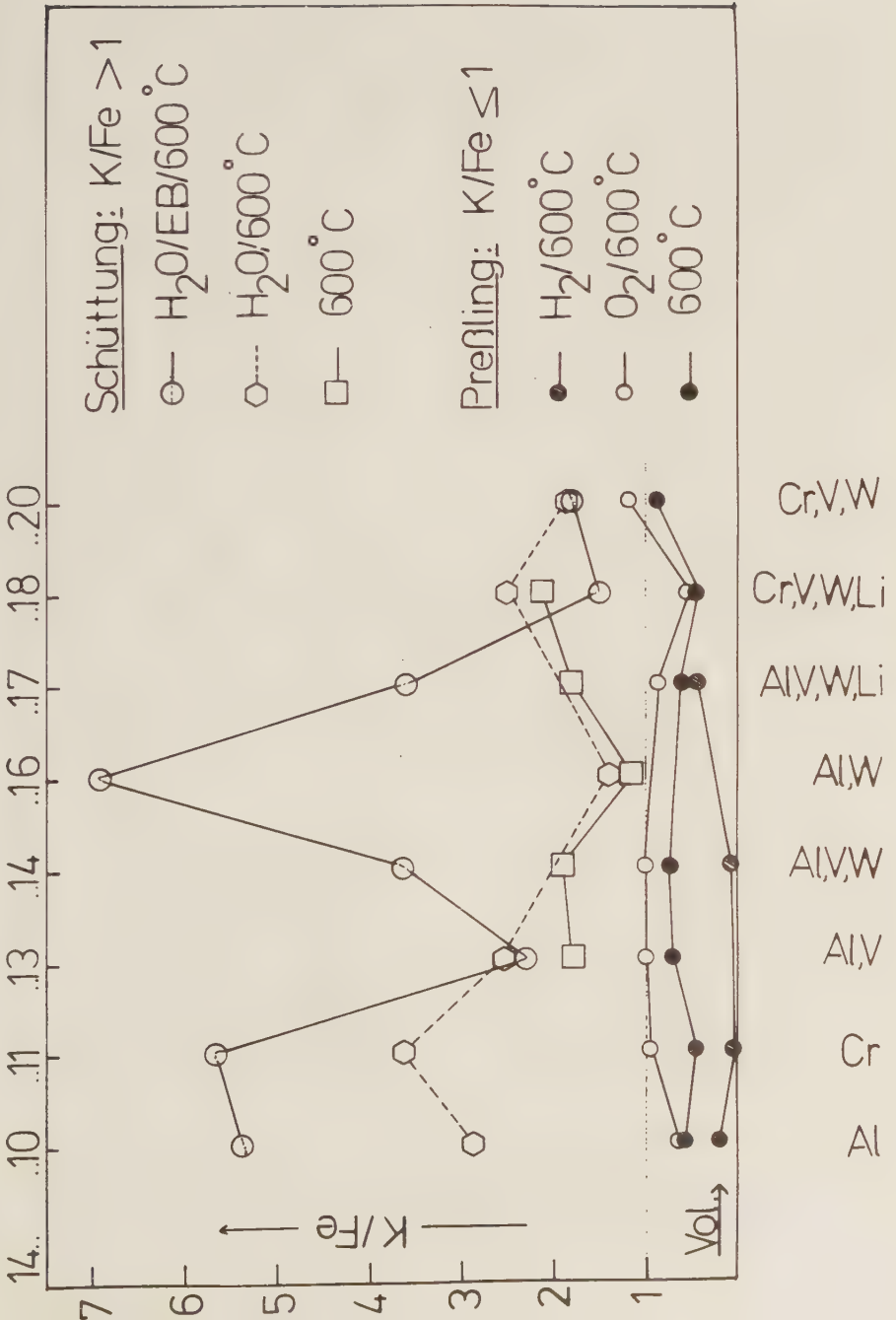
Die Bestandteile der an der Oberfläche agglomerierten Inseln sind flüchtig und treten bei Reaktionstemperatur (600°C) in ein Gasphasen/Festkörper-Gleichgewicht ein.

Die Bestandteile der in Modell I beschriebenen nicht leitenden Inseln sind flüchtig. Sie treten bei genügend hoher Temperatur (T_1) in die Gasphase und werden an einer etwas kälteren Stelle (T_2), die in diesem System entweder ein anderes Katalysatorteilchen oder die Rohrwand sein kann, wieder abgeschieden. Inwieweit es sich hier um eine Gasphasenreaktion (eventuell in Sinne H.Schäfers) oder lediglich um einen Transport von Teilchen durch die Gasphase handelt, muß noch diskutiert werden.

Folgende Beobachtungen führen zu dem in Abb. 5.3.5 vorgeschlagenen Modell der Flüchtigkeit der Inselkomponenten.

Die Analyse der K/Fe-Konzentrationsverhältnisse an der Oberfläche ergab, daß grundsätzlich bei allen Katalysatoren der Reihe 14 unabhängig von der Art der Behandlung das K/Fe-Verhältnis bei den Schüttungen > 1 und bei den Preßlingen < 1 war (Abb. 5.3.6). Selbst bei gleicher Behandlung, nämlich nach dem Erhitzen auf 600°C für ca. 15-30 Minuten, zeigten die Preßlinge im Vakuum ein kleineres K/Fe-Verhältnis als die Schüttungen aus dem Reaktor. Der Grund muß also darin liegen, daß der Preßling im UHV auf 600°C geheizt wurde, während die Schüttung bei Atmosphärendruck auf diese Temperatur gebracht wurde. Es ist nun leicht vorstellbar, daß sowohl die auf dem Preßling als auch die auf der Schüttung vorliegenden flüchtigen Inseln beim Erhitzen desorbierten. Im UHV wurden die desorbierten Teilchen schlichtweg abgepumpt, wohingegen es im Falle der Schüttung bei Atmosphärendruck lediglich zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Festkörper und Gasphase kommt, das eher eine Art Umverteilung zur Folge hat.

Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der K 2p- und O 1s-Signale bestätigt dies. In Abb. 5.3.7 sind die entsprechenden FWHM-Werte der Katalysatoren St 1521, St 1413 und St 1410 im Vergleich mit Referenzspektren von reinem KOH/ K_2Cu_3 und K_2CO_3 angegeben (die Halbwertsbreiten für Kalium sind über K 2p_{1/2} + K 2p_{3/2} gemessen worden). Alle drei Katalysatoren wurden 30 Minuten lang auf 600°C geheizt. Man sieht deutlich den



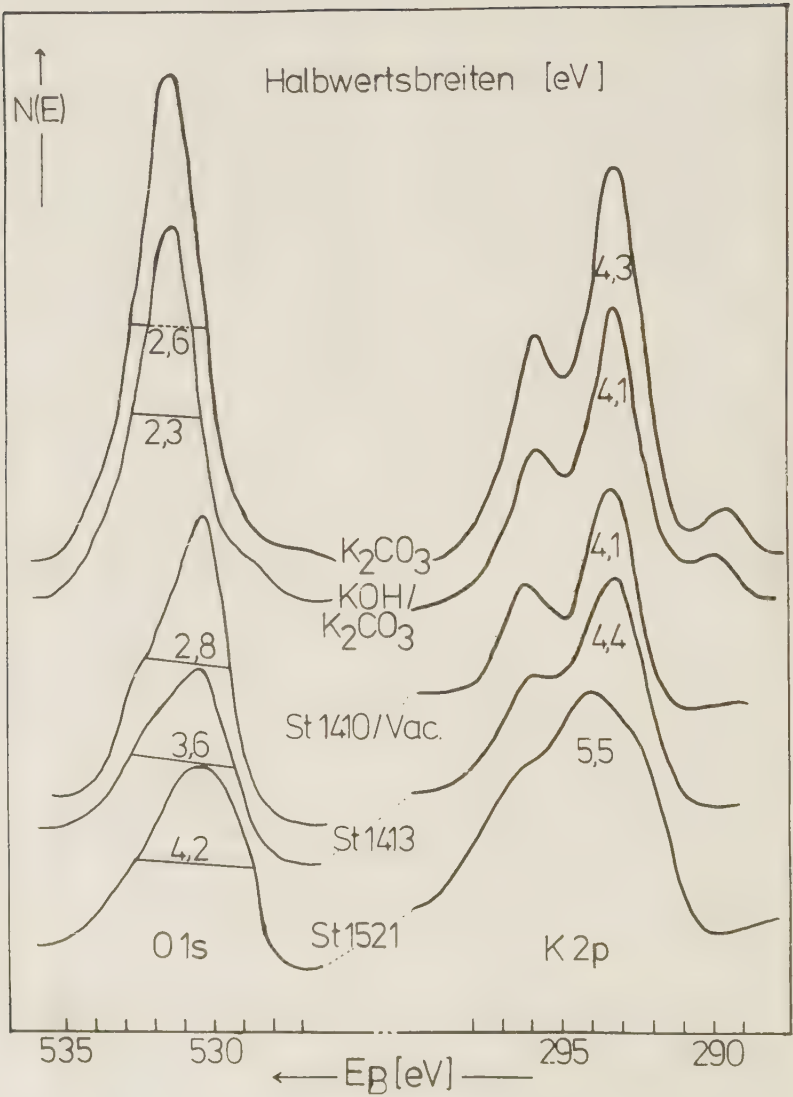


Abb. 5.3.7

Zunahme der Halbwertsbreiten mit zunehmender Menge/Größe der nicht leitenden Agglomerate auf der Katalysatoroberfläche (St 1410 $\hat{=}$ in-selbstfrei; St 1413 $\hat{=}$ wenig Inseln; St 1521 $\hat{=}$ viele Inseln).

Anstieg der Halbwertsbreiten in der Reihe

St 1410/Vakuum < St 1413/Reaktor < St 1521/Reaktor,

d.h. der Anteil der nicht leitenden Spezies (in diesem Falle K und O) auf der Katalysatoroberfläche nimmt in dieser Reihenfolge ebenfalls zu.

Analog tritt diese Vergrößerung der FWHM auch bei den Elementen V und W auf. Man kann daraus schließen, daß die beschriebenen Inseln aus K, V, W und O (OH) bestehen, aber kein Eisen enthalten.

Um nun das Bild von der Flüchtigkeit der einzelnen Inselkomponenten zu bestätigen und um einen Überblick über die Größenordnung der Inseln zu bekommen, wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Da in dem hier benützten Versuchsreaktor neben den heißen Reaktorwänden und der Katalysatorfüllung auch noch die Rohrwände, Siebeinsätze und das Probestöpfchen mit in das Gas/Festkörper-Gleichgewicht einbezogen sind, kann man davon ausgehen, daß an diesen Komponenten ebenfalls eine gewisse Menge K, V, W und O adsorbiert vorliegt, die im technischen Betriebsreaktor der BASF eben nur am Katalysator selbst (und eventuell an der Reaktorwand) haftet (Abb. 5.3.8).

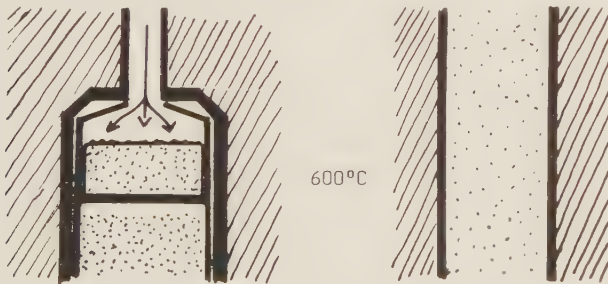


Abb. 5.3.8 Vergleich der Reaktorrohre und Katalysatoranordnungen: Rechts: Industriereaktor, links : Versuchsreaktor.

Deshalb wurde der gesamte Versuchsreaktor, vom Gaseinlaß bis zum Gasauslaß, sowie alle Einsätze mit Phosphorsäure gründlich gereinigt und anschließend mit Aceton, Methanol und destilliertem Wasser gespült. In diesen völlig gereinigten Reaktor wurde der Katalysator St 1521(2Al,5V,5W,5Li) eingebaut, nur 15 Minuten auf 600°C geheizt und dann sofort röntgenphotoelektronenspektroskopisch untersucht ($\hat{=}$ Probe A). Die hierbei erhaltenen Meßwerte konnten nun mit denen eines vorhergegangenen "üblichen" Reaktorlaufs am selben Katalysator, der ebenfalls nur 15 Minuten lang auf 600°C geheizt wurde, verglichen werden ($\hat{=}$ Probe B). Man kann jetzt davon ausgehen, daß Probe B sich im Gasphase/Festkörper-Gleichgewicht befindet, während dies bei Probe A noch nicht der Fall ist. Probe A wird durch das Erhitzen auf 600°C zwar die flüchtigen Bestandteile der postulierten Inseln desorbieren, es kann sich aber kein Gleichgewichtszustand einem gefüllten Reaktor entsprechend einstellen, da die relativ große Umgebung zur relativ kleinen Katalysatormenge nun keine flüchtigen Komponenten mehr abgibt. Man hat hier also einen inselarmen Katalysator vorliegen. Abb. 5.3.9 zeigt die einzelnen Spektren von K, V, W, O und Fe der Proben A (jeweils das untere Spektrum) und B (Spektren oben). Die Unterschiede sind unverkennbar. Lediglich die Fe 2p-Signale der beiden Proben unterscheiden sich kaum voneinander. Hier zeigt sich kein Anteil mit chemischer Verschiebung und auch keine Peakverbreiterung.

Abb. 5.3.10 gibt die Zunahme der Halbwertsbreiten, durch die Inselbildung auf der Oberfläche hervorgerufen, an.

Abb. 5.3.11 gibt quantitativ die Änderung der Oberflächensammensetzung vor, bzw. nach der Gleichgewichtseinstellung mit der Umgebung, d.h. den inselarmen und inselreichen Zustand an.

Aus der Tatsache, daß die inselarme Probe A weniger V und W, sehr viel weniger K und mehr Fe an der Oberfläche hat als die inselreiche Probe B, kann man schließen, daß es sich um Inseln handelt, die auf dem Eisenoxidkern des Katalysators

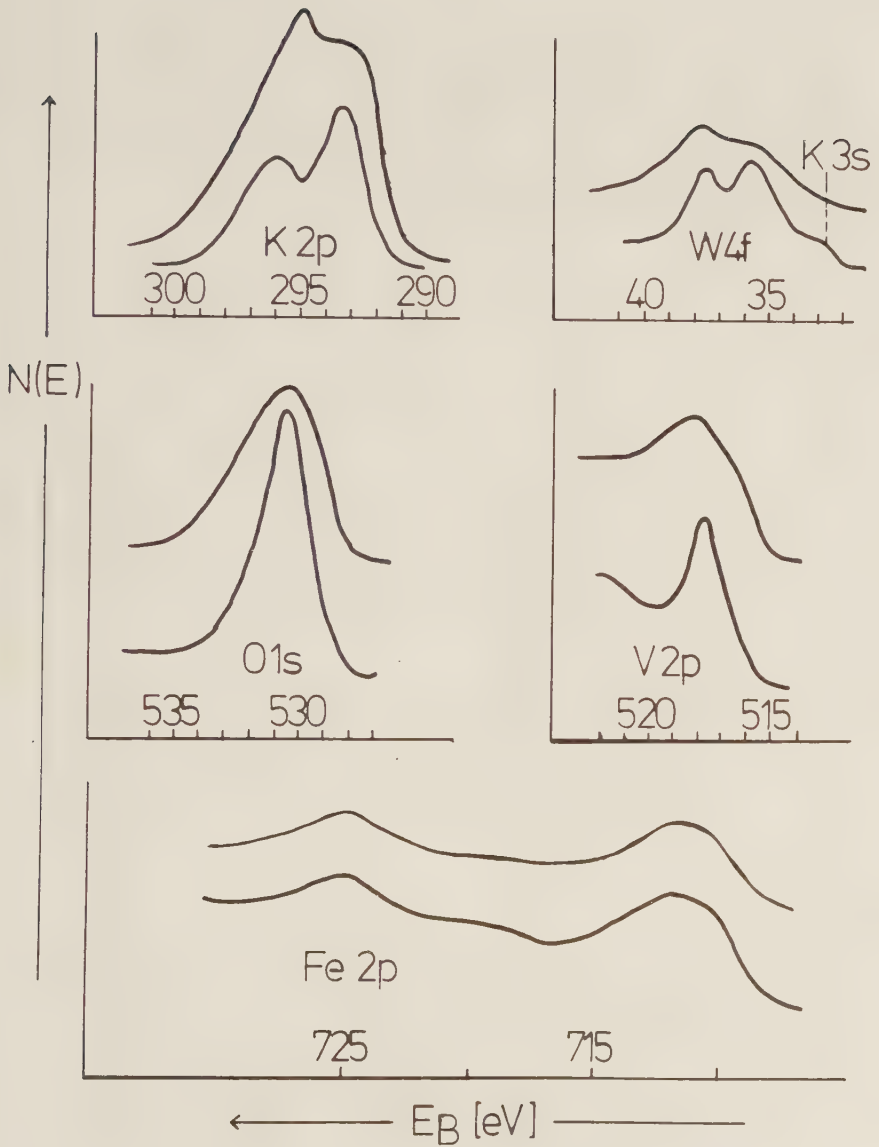


Abb. 5.3.9 Spektren von Katalysator St 1521 nach dem Heizen auf 600°C;
jeweils oben: Inselreiche Oberfläche (Probe B),
jeweils unten: Inselarme Oberfläche (Probe A).

aufwachsen und daß sie neben V und W vornehmlich aus K bestehen.

Da der Sauerstoff sowohl in den Inseln (unterschiedliche Halbwertsbreiten beim O 1s-Signal, Abb. 5.3.7 und 5.3.10) als auch im Eisenoxiddkern enthalten ist, können diesbezüglich keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

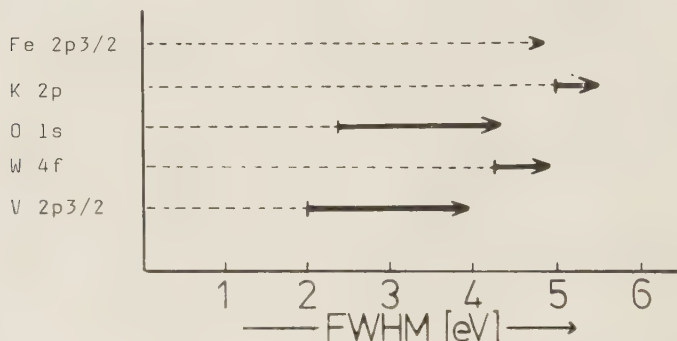


Abb. 5.3 10

Zunahme des Halbwertsbreiten der Fe, K, V, W und O-Signals von Katalysator St 1521 durch die Inselbildung. Die Pfeilspitze gibt den FWHM-Wert der inselreichen Probe B (aus dem "laufenden" Reaktor), der Pfeilansatz den für die inselarme Probe A (aus dem gereinigten Reaktor) an.

Vergleicht man die unterschiedlichen K-Gehalte der Katalysatoren St 1417 und St1521 mit den entsprechenden "künstlich erzeugten" inselarmen Systemen (St 1417/Vacuum und St 1521, Probe A), so läßt sich die Menge des mobilen Kaliums als Funktion des Gesamtkaliumgehaltes an der Oberfläche (innerhalb der XPS-Informationstiefe von ca. 20 Å) bestimmen. Bei Katalysator St 1417 sind ca. 75% des an der Oberfläche befindlichen Kaliums fest gebunden und ca. 25% mobil (flüchtig). Bei dem fünffach mit V und W dotierten Katalysator St 1521

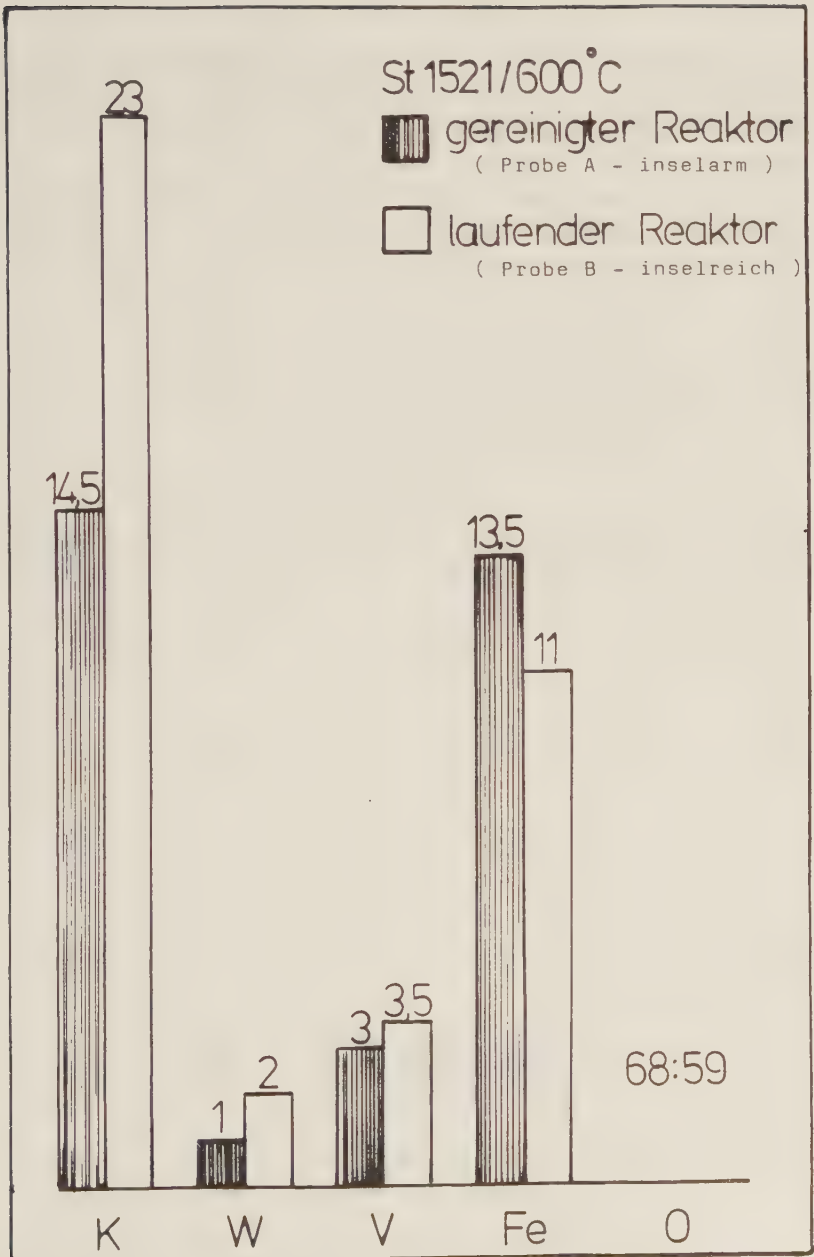


Abb. 5.3.11 Oberflächenkonzentrationen (Atom-%) der Proben A und B.

liegen bereits ca. 37% des Kaliums in beweglicher Form, d. h. nur wenig fest an die Oberfläche gebunden, vor. Vom zehnfach dotierten Katalysator St 1516 liegt eine entsprechende Messung noch nicht vor.

Geht man nun davon aus, daß das eben beschriebene, nicht fest an die Oberfläche gebundene Kalium in Form von leicht flüchtigen Agglomeraten vorliegt, so bleibt noch die Frage nach dem Zustand des festgebundenen Kaliums, das den wesentlich größeren Anteil an der Gesamtmenge des an der Oberfläche befindlichen Kaliums ausmacht. Dies kann anhand der schon in Kap. 5.2.2.2 beschriebenen Struktureigenschaften von $K_2O \cdot nFe_2O_3$ erklärt werden:

In den K-O-Schichten der Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ herrscht im Vergleich zu den Spinellpaketen des Fe_2O_3 eine relativ geringe Atomdichte vor. Bei der Katalysatorherstellung werden die erhaltenen Stränge zu Splitt zerstoßen (Kap. 4.2). Die Bruchstellen werden vornehmlich an den Schichten mit geringerer Atomdichte auftreten, sodaß an der Oberfläche eines Katalysatorkorns vermehrt die Alkalioxidschicht vertreten ist. Abb. 5.3.12 zeigt schematisch einen Querschnitt durch ein Katalysatorkorn und Abb. 5.2.4 zeigt die Aufsicht auf eine Alkalioxidschicht der Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$, die wahrscheinlich in ähnlicher Form auch an der Katalysatoroberfläche anzutreffen ist. Das Kalium dieser Schichten stellt den fest an die Oberfläche gebundenen Anteil dar. Einen Nachweis, daß an der Oberfläche wirklich die Alkalioxidschichten entsprechend Abb. 5.3.12 diesen fest gebundenen Kaliumanteil bilden, gibt Tabelle 5.3.2. Hier werden die Atomprozente



Abb. 5.3.12 Inselfreie Oberfläche eines ungebrauchten Katalysators (Preßling; 600°C im UHV).



$K_2O \cdot nFe_2O_3$ ($\infty \approx$ Kaliumoxidschicht)



$\alpha-Fe_2O_3$.

K und Fe der Katalysatorvolumina (berechnet aus den Labor-musterherstellungsangaben der BASF) mit denen der Katalysatoroberflächen (erhalten mittels XPS) verglichen. Es handelt sich dabei um im Vakuum auf 600°C erhitzte Preßlinge, d.h. das weniger fest gebundene K der an der Oberfläche befindlichen Inseln ist nicht mehr vorhanden, sondern lediglich der aus $K_2O \cdot nFe_2O_3$ herstammende K-Anteil entsprechend Abb. 5.3.12 .

Tab. 5.3.2 Vergleich der K- und Fe-Konzentrationen (in Atom-%) an der Katalysatoroberfläche mit denen im Volumen der Katalysatoren der Reihe 14.

Katalysatorpreßling 600°C/UHV	Atom-% Fe		Atom-% K	
	Oberfläche	Volumen	Oberfläche	Volumen
St 1410(Al)	22	35,0	13	7,0
St 1411(Cr)	25	34,5	12	7,0
St 1413(Al,V)	18	34,6	12	6,9
St 1414(Al,V,W)	20	34,1	14	6,9
St 1417(Al,V,W,Li)	19	33,8	13	6,9

Anhand dieser Tabelle erkennt man eindeutig, daß das Atomverhältnis K/Fe an der Oberfläche erheblich größer ist als im Volumen. So kann also mittels der Volumenkomponente $K_2O \cdot nFe_2O_3$ des Katalysators auch erklärt werden, weshalb auch schon beim ungebrauchten Katalysator das Kalium an der Oberfläche angereichert ist.

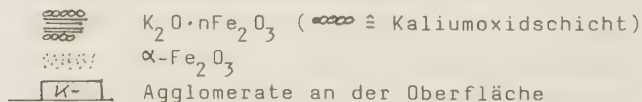
Als weitere Beweise dafür, daß das zu $K_2O \cdot nFe_2O_3$ gehörige K sehr stabil an der Oberfläche sein muß und trotz hoher Beweglichkeit nicht desorbiert, können Untersuchungen von Scholder et al. /75/ dienen. Sie stellten verschiedene Proben des Typs $K_2O \cdot nFe_2O_3$ aus unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von K_2CO_3 und $\alpha-Fe_2O_3$ durch Glühen auf 900°C her. Während des Glühens kontrollierten sie auftretende Gewichtsverluste und

stellten dabei fest, daß nur der von CO_2 -Gasentwicklung verursachte und vorherberechnete Gewichtsverlust eintrat. Eine K-Desorption konnte nicht festgestellt werden. Erste merkliche Gewichtsverluste durch eine entweichende K-oder K-O-Spezies konnten erst bei 1050°C nach 80 h Glühen registriert werden /75/. Das als $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ vorliegende Kalium ist also bei 600°C sicher stabil auf der Oberfläche.

Bei den Katalysatoren der Reihe 15 wurden keine Messungen an Preßlingen vorgenommen, sodaß man hier nur die berechneten Volumenkonzentrationen von K und Fe (in Atom-%) mit den entsprechenden Oberflächenkonzentrationen der inselhaltigen Systeme vergleichen kann. Dies drückt sich nun in einem noch größeren K/Fe-Atomverhältnis an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen aus. Abb. 5.3.13 zeigt schematisch einen Schnitt durch ein inselhaltiges Katalysatorkorn. In Tab. 5.3.3 kommt der durch die Inseln verursachte erhöhte K-Gehalt an der Oberfläche zum Ausdruck.



Abb. 5.3.13 Oberfläche eines W-und V-haltigen ungebrauchten Katalysators (Schüttung).



Katalysatorschüttung $600^\circ\text{C}/1\text{ atm}$	Atom-% Fe		Atom-% K	
	Oberfläche	Volumen	Oberfläche	Volumen
St 1513(2Cr)	14,0	33,0	17	6,8
St 1515(2Al,10V)	7,5	31,0	23	6,3
St 1514(2Al,10W)	10,5	30,1	19	6,1
St 1521(2Al,5V,5W,5Li)	11,0	28,6	23	5,8
St 1516(2Al,10V,10W,10Li)	10,5	24,7	20	5,0

Tabelle 5.3.3

Tab. 5.3.3 (umseitig):

Gegenüberstellung der Konzentrationen von K und Fe (in Atom-%) an der Oberfläche und im Volumen von Katalysatorschüttungen der Reihe 15.

In Abb. 5.3.6 ist, mit einem Pfeil gekennzeichnet, das für das Volumen berechnete K/Fe-Atomverhältnis für die Katalysatoren der Reihe 14 angegeben. Dieses Verhältnis wird erst bei der Behandlung der Katalysatoren mit H_2 (600°C) unterschritten. Der Kaliumgehalt sinkt hier, da durch die Reduktion die Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ zerstört wird und die gebildete K-O-Spezies auf dem zu metallischen Fe^0 reduzierten Eisen nicht mehr stabil bleibt und desorbiert.

Sputtert man einen ungebrauchten Katalysator der Reihe 14, so hat dies eine leichte K-Verarmung und eine damit verbundene Eisenfreisetzung zur Folge. Auch dieser Effekt liegt in Einklang mit der beschriebenen Oberflächenbeschaffenheit des in $\alpha-Fe_2O_3$ eingebetteten $K_2O \cdot nFe_2O_3$, wie in Abb. 5.3.15 deutlich wird.

Abb. 5.3.14 zeigt quantitativ die mit dem Sputtern verbundene Änderung des Oberflächengehalts an K und Fe am Beispiel der Katalysatoren St 1413 und St 1418 (die Konzentrationsänderung der Elemente V und W ist kleiner als 1% und nicht gleichgerichtet für St 1413 und St 1418).

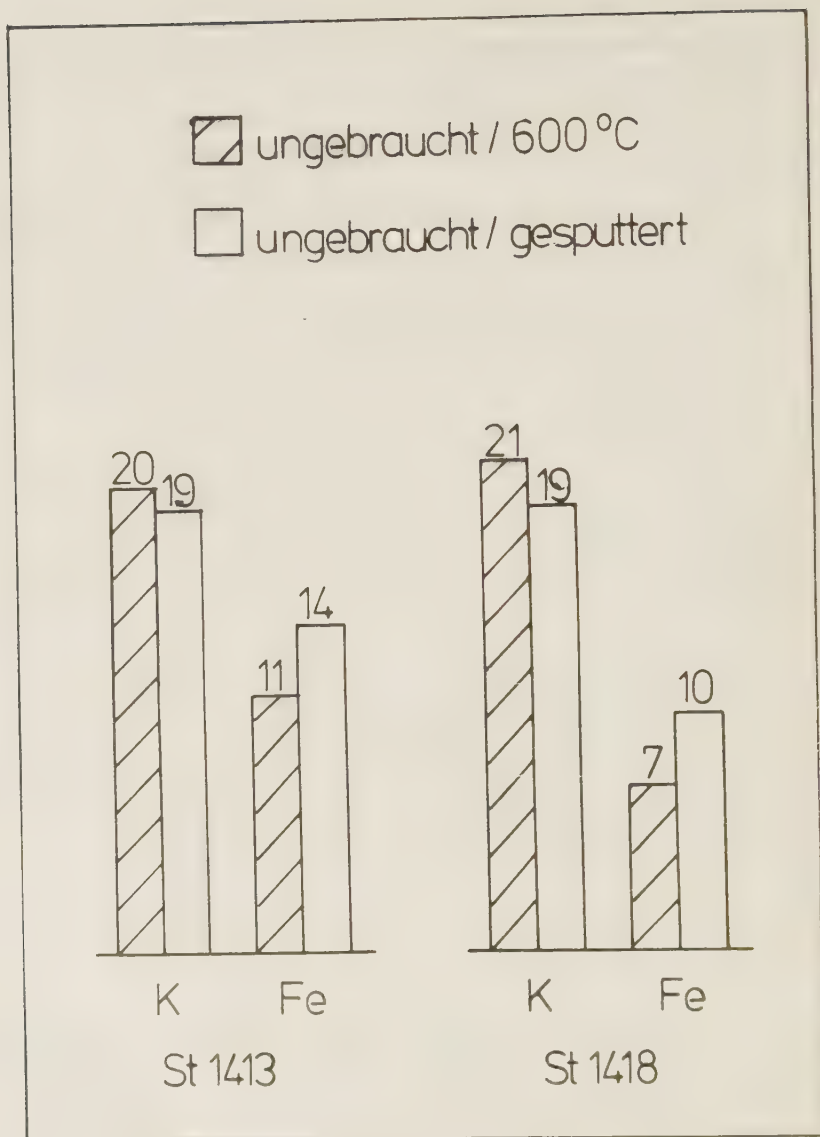


Abb. 5.3.14
Beim Sputtern hervorgerufene Änderung der K- und Fe-Oberflächenkonzentration (in Atom-%) der ungebrauchten Katalysatoren St 1413 und St 1418 (Schüttungen).

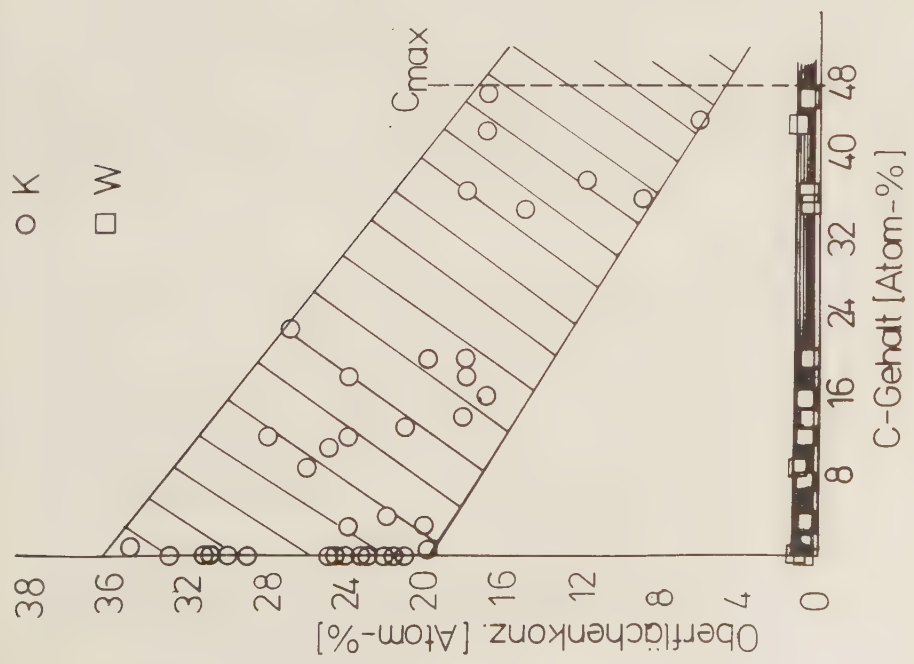
5.3.2.2 V_2O_5 und WO_3

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte die Flüchtigkeit des Vanadiums zwar quantitativ beobachtet werden, aber es bleibt unbekannt, in welcher Form Vanadium in die Gasphase tritt. In der Literatur findet man hierzu lediglich den Hinweis, daß V_2O_5 schon unterhalb seines Schmelzpunktes von 658°C merklich flüchtig ist /49b/. Neugebauer fand, daß V_2O_5 in Wasserdampf anwesenheit bei 900°C flüchtig wird /12/.

Bei WO_3 konnte ein ungewöhnliches Verhalten gegenüber Kohlenstoff festgestellt werden, das eventuell als Hinweis zur Flüchtigkeit von WO_3 oder anderen Wolframverbindungen dienen kann. Die Katalysatoren der Reihen 14 und 15 enthielten, abhängig von der Behandlung, unterschiedlich große Mengen Kohlenstoff an der Oberfläche. Es ist einsichtig, daß mit ansteigendem C-Gehalt (in % ausgedrückt) der Gehalt der übrigen Elemente absinken muß. Abb. 5.3.17 zeigt nun die Oberflächenkonzentration von K, Fe und W der Katalysatoren der Reihe 15 in Abhängigkeit des C-Gehaltes. Man findet für Fe und K die erwartete Konzentrationsverringerung mit steigendem C-Anteil, der W-Gehalt aber bleibt selbst bei 90% C konstant. Das gleiche Verhalten zeigten auch die Katalysatoren der Reihe 14 (Abb. 5.3.16). Die relativ breite Streuung der Meßpunkte kommt lediglich dadurch zustande, daß die Abbildungen 5.3.16 und 5.3.17 alle Messungen unabhängig von der Behandlungsart beinhalten. Die Konstanz des W-Gehalts könnte eventuell andeuten, daß WO_3 in Folge seiner Flüchtigkeit sich hier auf dem Kohlenstoff befindet.

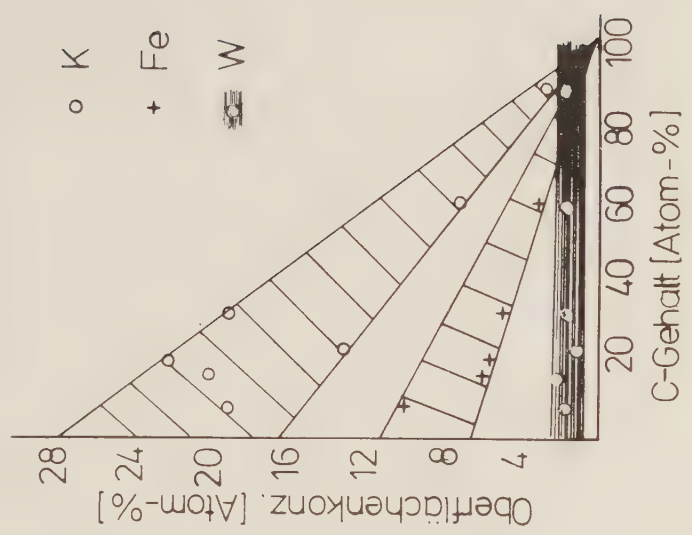
Abb. 5.3.18 zeigt die W-Konzentration des nur mit W dotierten Katalysators St 1416(Al,W). Sie nimmt mit zunehmender Behandlungsdauer ab. Der unbehandelte Katalysator hatte ca. 44% C, bei den nachfolgenden Meßschritten war kein C mehr an der Oberfläche. Die bisher dargestellten Ergebnisse dieses Kapitels (Abb. 5.3.16 - 5.3.18) sollen hier lediglich aufgezeigt werden. Es bedarf hierzu noch weiterer Untersuchungen, um eindeutige Aussagen machen zu können.

Abb. 5.3.16 Katalysatoren der Reihe 14



Oberflächenkonzentrationen von K, (Fe) und W in Abhängigkeit des C-Gehalts auf der Oberfläche.

Abb. 5.3.17 Katalysatoren der Reihe 15



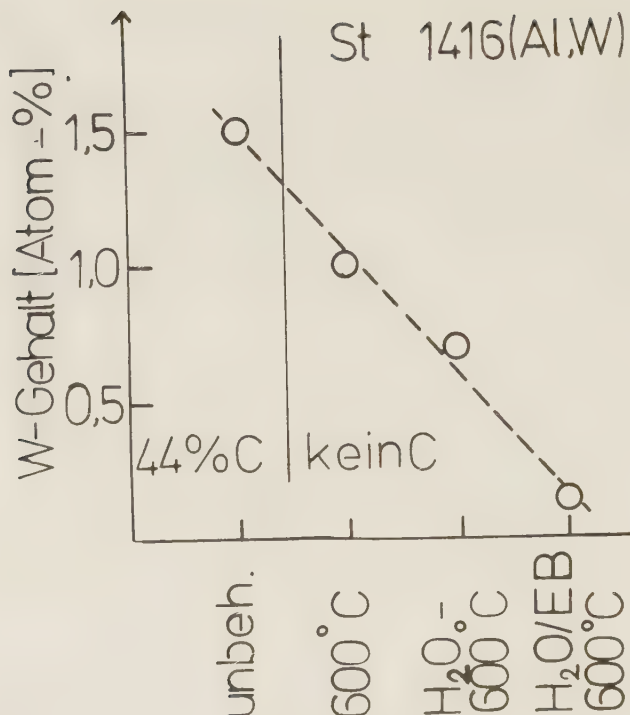
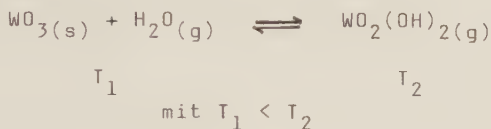


Abb. 5.3.18 Der W-Gehalt des Katalysators St 1416 nimmt mit zunehmender Behandlungszeit ab. Außer beim unbehandelten Katalysator war kein Kohlenstoff an der Oberfläche.

Allgemein ist bekannt, daß auch WO_3 unter seinem Schmelzpunkt schon merklich flüchtig ist. In der Gasphase über dem System W/WO_3 findet man WO_3 -, W_2O_6 -, und hauptsächlich W_3O_9 - und W_4O_{12} -Moleküle /49c/. Auch sind Zusammenhänge zwischen der WO_3 -Sublimation und der Oxidation von Rußpartikeln zu Kohlenoxiden bekannt. So fand man Reduktionsprodukte W_xO_y , die aus räumlich voneinander getrenntem WO_3 und C_{Gr} nur durch eine Gasphasenreaktion bei 750°C entstanden sind /49c/.

Eine stark erhöhte Flüchtigkeit von WO_3 bei Wasserdampfanwesenheit konnte ebenfalls schon oft beobachtet werden /11,67, 68,134-136/.

Weiterhin ist auch die Möglichkeit einer Transportreaktion im Sinne H.Schäfers gegeben /18,68/:



Wolframate können auf diese Art nicht in gasförmiges $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ überführt werden /18/.

Wie in Kap. 5.1.6.1 beschrieben, bleibt die Oxidationsstufe des Wolframs auch in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre konstant 6^+ . Der Grund hierfür kann eine starke Wechselwirkung des WO_3 mit den OH-Gruppen des Trägermaterials sein, die am Beispiel des Systems $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach folgender Gleichung beschrieben wird /109/:



Analog könnte dies auch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial gelten. Bei sehr hohem H_2O -Dampfdruck, wie er im Falle der Styrolsythese vorliegt, kann es zur Umkehrung obiger Reaktion kommen, d.h. das Gleichgewicht wird auf die Seite des flüchtigen $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ geschoben.

5.3.2.3 Katalysatorformierung

Es soll nun das Verhalten der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen betrachtet werden. Es ist bekannt, daß erst hier der Katalysator formiert wird, d.h. er nimmt seine aktivste und selektivste Form ein.

Zuerst wurden die durch die Formierung verursachten Änderungen des K- und Fe-Gehalts an der Oberfläche betrachtet.

Abb. 5.3.19 zeigt die durch die Formierung erwirkte Zu- bzw. Abnahme der K- bzw. Fe-Konzentration an der Oberfläche der unterschiedlich promotierten Katalysatoren der Reihe 14. Verglichen wurden jeweils die auf 600°C im Vakuum erhitzten, d.h. inselfreien Proben mit den entsprechenden durch die Reaktion (600°C/H₂O/EB) formierten Katalysatoren:

- In jedem Falle kommt es zu einer starken Kaliumanreicherung, wobei gewisse Eisenanteile zugedeckt werden.
- Die V- und W-freien Typen (St 1410 und St 1411) zeigen eine stärkere Kaliumzunahme und eine besonders ausgeprägte Verringerung der Eisenkonzentration.

In Abb. 5.3.20 ist die durch die Formierung bedingte Kaliumanreicherung (bei St 1516 ist es eine Kaliumabnahme) der verschieden hoch mit V und W dotierten Katalysatoren dargestellt (1-fach $\hat{=}$ Reihe 14; 5-fach $\hat{=}$ St 1521; 10-fach $\hat{=}$ Reihe 15;). Es handelt sich hier um die Kaliumdifferenz der Schüttungen vor, bzw. nach der Formierung. Man sieht, daß für jeden der drei unterschiedlichen Typen die Kaliumzunahme mit steigender V- und W-Konzentration kleiner wird.

Aus den in den Abbildungen 5.3.19 und 5.3.20 dargestellten Meßergebnissen läßt sich zusammenfassend schließen:

Sowohl innerhalb der unterschiedlich promotierten Katalysatoren der Reihe 14, sowie beim Vergleich von gleichartig, aber unterschiedlich hoch konzentriert promotierten Katalysatoren nimmt die Kaliumanreicherung mit der V- und W-Anwesenheit bzw.-Zunahme ab.

Die Ergebnisse aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß unter den unbehandelten Katalysatoren nur diejenigen, die

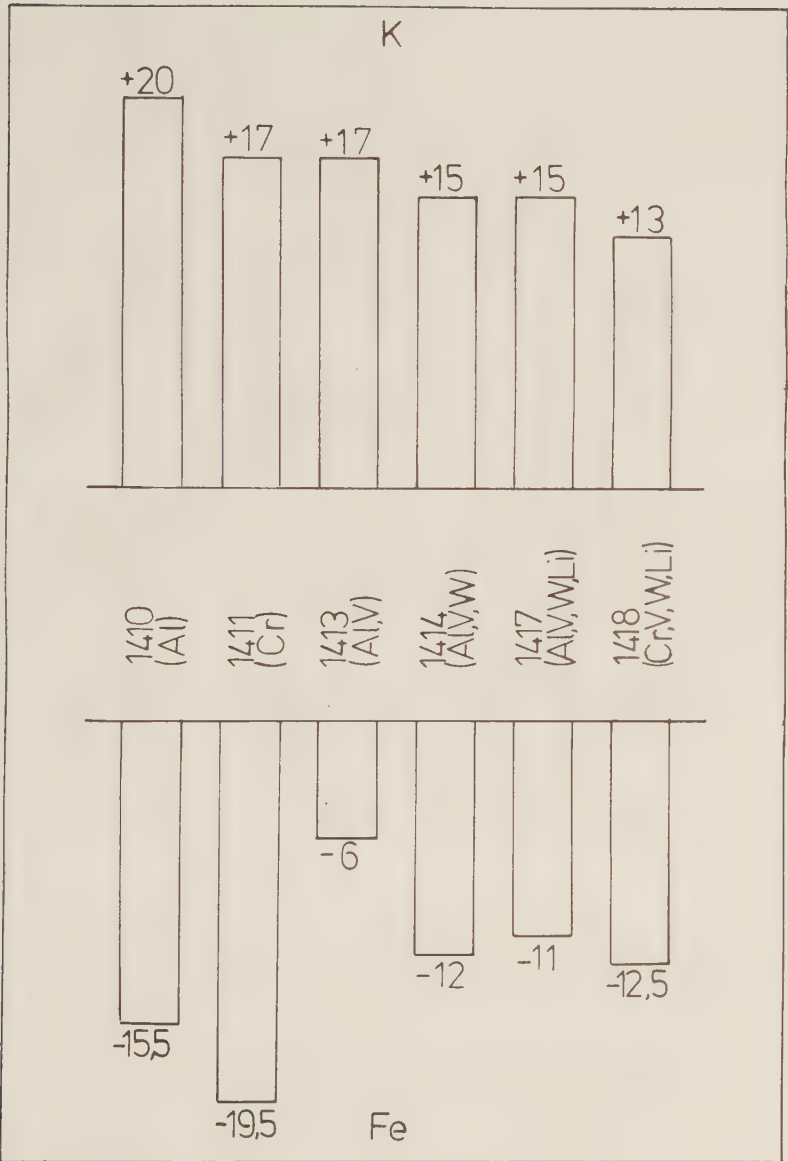


Abb. 5.3.19

Die durch die Formierung verursachte Kaliumanreicherung bedingt eine Abnahme der Fe-Oberflächenkonzentration. Bei den V- und W-freien Katalysatoren ist dieser Effekt besonders stark.

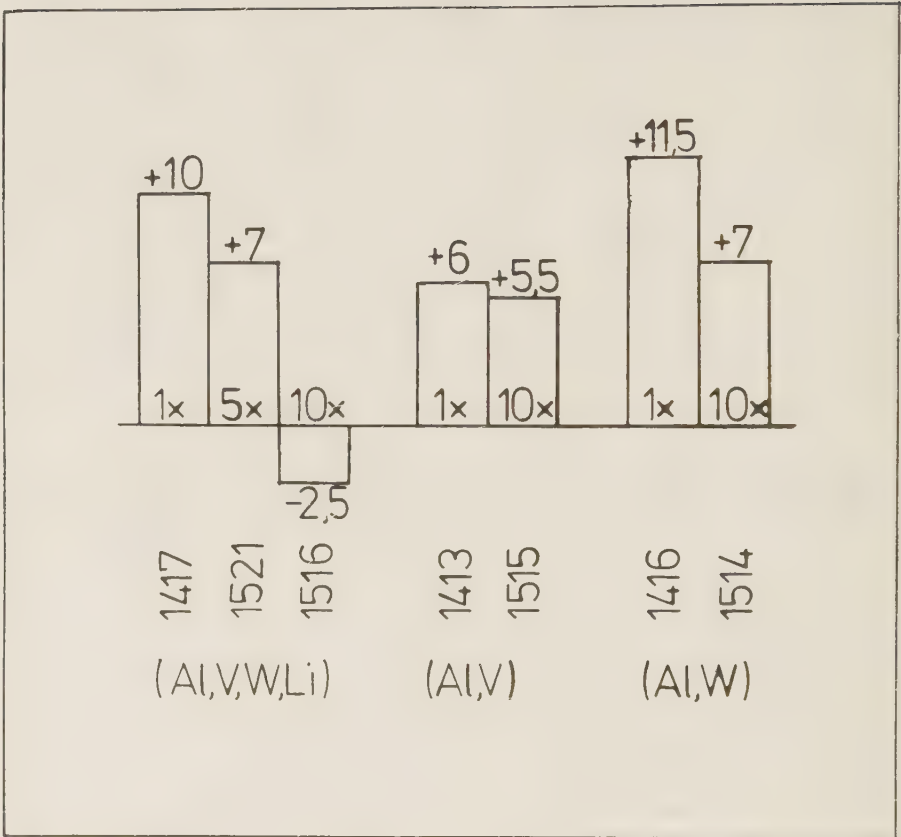


Abb. 5.3.20

Kaliumzunahme während der Formierung der verschieden hoch mit WO_3 und/oder V_2O_5 dotierten Katalysatoren. Die V- und W-reichen Katalysatoren (Reihe 15) haben eine geringere Kaliumanreicherung.

Volumenverbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ aufwiesen, die kein oder nur sehr wenig V und/oder W enthalten (= Reihe 14). Im gebrauchten Katalysator ist diese Verbindung in keinem Falle mehr vorhanden.

Folgende Schlüsse können gezogen werden:

1. Durch die Reaktionsbedingungen wird die Komponente $K_2O \cdot nFe_2O_3$ zerstört (Reduktion zu Fe_3O_4).
2. Ist V und/oder W zugegen, so ist bei der Herstellung des Katalysators die Bildung von Kalium/Vanadium, bzw. Kalium/Wolfram-Verbindungen (wahrscheinlich Vanadate und Wolframate) gegenüber dem Einbau von K_2O in das Fe_2O_3 -Gitter als $K_2O \cdot nFe_2O_3$ bevorzugt.

Mit den bisher erlangten Ergebnissen läßt sich vermuten, daß zwischen der Existenz der Volumenkomponente $K_2O \cdot nFe_2O_3$ und der vermehrten Kaliumanreicherung an der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen - beide als Funktion der V- und W-Gehalte der Katalysatoren - ein Zusammenhang bestehen kann. Dies wird noch deutlicher, wenn man an den ungebrauchten Katalysatoren nochmals die K- und Fe-Konzentrationen an der Oberfläche mit denen im Volumen vergleicht (siehe Tabellen 5.3.2 und 5.3.3). Auch hier schon unterscheiden sich die V- und W-freien Katalysatoren (St 1410, St 1411 und St 1513) von denen mit V_2O_5 und WO_3 .

Bei der Herstellung der Katalysatoren ist die Menge der Ausgangskomponenten KOH und α -FeO(OH) bei allen Katalysatoren (Reihe 14 und 15) gleich. Die Promotorkomponenten wurden dann wie in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben dazugefügt. Deshalb ist es klar, daß der prozentuale Gehalt an K und Fe mit zunehmendem Promotorzusatz geringfügig sinkt. Die Oberflächenzusammensetzung verhält sich aber nicht dementsprechend. Allgemein gilt, daß das Kalium an der Oberfläche angereichert ist. Zudem aber zeigen die V- und W-freien Katalysatoren deutlich einen maximalen Fe-Gehalt und einen minimalen K-Gehalt innerhalb ihrer entsprechenden Reihen.

Obwohl z.B. Katalysator St 1513 in der Reihe 15 (Tab. 5.3.3) im Volumen den größten K-Gehalt vorweist, ist an der Oberfläche am wenigsten, d.h. Kalium liegt hier noch zum größten Teil im Volumen als $K_2O \cdot nFe_2O_3$ vor. Je mehr W und V zu den Katalysatoren kommt, desto geringer wird der K-Gehalt im Volumen, aber an der Oberfläche wird er erhöht (Inselbildung!). Der Promotorzusatz (V und W) verhindert also beim Calcinieren schon den Einbau von K als $K_2O \cdot nFe_2O_3$. K reichert sich dann an der Oberfläche als K/V/W/O-haltiges Agglomerat an.

Dies wird analog beim Vergleich des Fe-Gehalts an der Oberfläche zum Volumen aufgezeigt. Die Katalysatoren St 1513, St 1410 und St 1411 haben innerhalb ihrer Reihen (14 und 15) im Volumen die größten Mengen Eisen, weil keine weiteren V- und W-Zusätze vorhanden sind. An der Oberfläche drückt sich dies zwar entsprechend aus, aber wie man an den Größenordnungen erkennen kann, wird die besonders niedere Fe-Konzentration an der Oberfläche der V- und W-haltigen Katalysatoren der Reihe 15 (Tab. 5.3.3) noch zusätzlich durch die auf dem Eisenoxid liegenden K/V/O- und K/W/O-Agglomerate bewirkt. In der Reihe 14 zeigt sich dies aufgrund der geringen Konzentrationen von V_2O_5 und WO_3 weniger ausgeprägt.

Wie am Beispiel von St 1515(2Al,10V) zu erkennen ist, macht es den Eindruck, als ob K zusammen mit V besonders gut gespreitete Inseln formt. Das Konzentrationsverhältnis K/Fe an der Oberfläche ist hier auffallend groß. Doch dies bedarf weiterer Untersuchungen. Daß zwischen K und V eine besondere Wechselwirkung vorliegt, konnte schon bei der Reduktion der Preßlinge mit H_2 im UHV gezeigt werden, als mit der Kaliumdesorption gleichlaufende Vanadiumverluste registriert wurden (Kap. 5.3.1).

Abb. 5.3.21 zeigt schematisch, wie das Kalium in Abhängigkeit von der V- und W-Konzentration der Katalysatoren entweder im Volumen als $K_2O \cdot nFe_2O_3$ vorliegt oder sich an der Oberfläche zusammen mit V und W als Agglomerat anreichert.

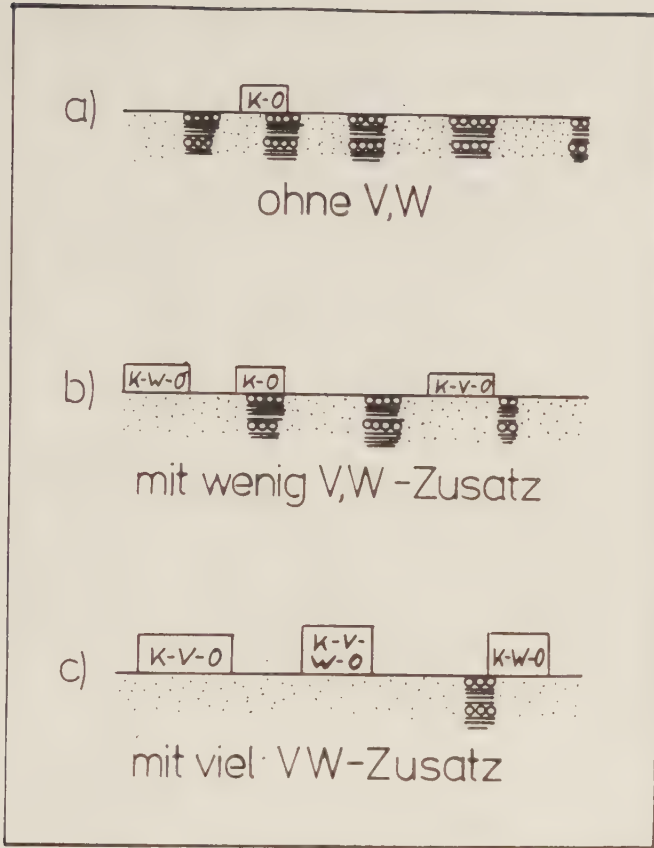


Abb. 5.3.21

Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatoren mit unterschiedlich hohem V- und W-Gehalt. Mit steigender V- und W-Konzentration sinkt der Kaliumgehalt im Volumen ($K_2O \cdot nFe_2O_3$) und steigt die Größe/Menge der flüchtigen Oberflächenagglomerate.

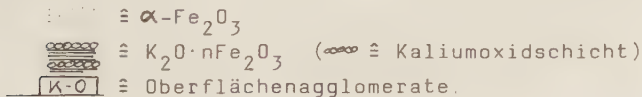
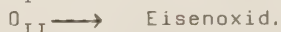
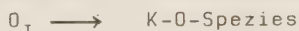


Abb. 5.3.22 zeigt das O_{1s}-Signal der Katalysatoren St 1521 und St 1414 nach 600°C. St 1521 liegt "inselarm" vor, da er wie in Kap. 5.3.2.1 beschrieben im gereinigten Reaktor nur kurz auf 600°C erhitzt wurde. St 1414 ist "inselfrei", da dieser im Vakuum auf 600°C geheizt wurde.

Man kann also davon ausgehen, daß hier beide Katalysatoren nur noch das festgebundene Kalium aus $K_2O \cdot nFe_2O_3$ enthalten. Wie in Kap. 5.1.3 beschrieben, können die O_{1s}-Signale aller untersuchten Katalysatoren in zwei Anteile zerlegt werden:



Das quantitative Verhältnis O_I/O_{II} ist bei

St 1414 = 1:1,9 und bei

St 1521 = 1:4,5 .

Der fest an die Oberfläche gebundene K-Anteil aus der Volumenkomponente $K_2O \cdot nFe_2O_3$ ist also bei dem mit 5-facher Menge V_2O_5 und WO_3 dotierten Katalysator St 1521 viel geringer als bei St 1414. Auch dies ist ein Hinweis darauf, daß bei vermehrter V- und W-Anwesenheit die Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ entsprechend weniger gebildet wird.

In Abb. 5.1.5 (Kap. 5.1.3) findet die bei der Formierung eintretende Kaliumanreicherung ebenfalls am O_{1s}-Signal Ausdruck. Am Beispiel von St 1410 wird gezeigt, wie der der K-O-Spezies zugeordnete O_I-Anteil gegenüber dem zu Eisenoxid gehörenden O_{II}-Anteil mit der Wasserdampfbehandlung und der Behandlung mit EB und H₂O (Reaktion) stark ansteigt.

Auch in Abb. 5.3.6 ist die durch die Formierung verursachte K-Anreicherung durch das Ansteigen des K/Fe-Verhältnisses an der Oberfläche dargestellt. Daß hier bereits bei der Behandlung mit Wasserdampf ein leichter Anstieg des K/Fe-Verhältnisses vorherrscht, ist eine Folge des bei der Graphitvergasung freiwerdenden Wasserstoffs, sodaß sich ein H₂O/H₂-Gleichgewicht einstellte.

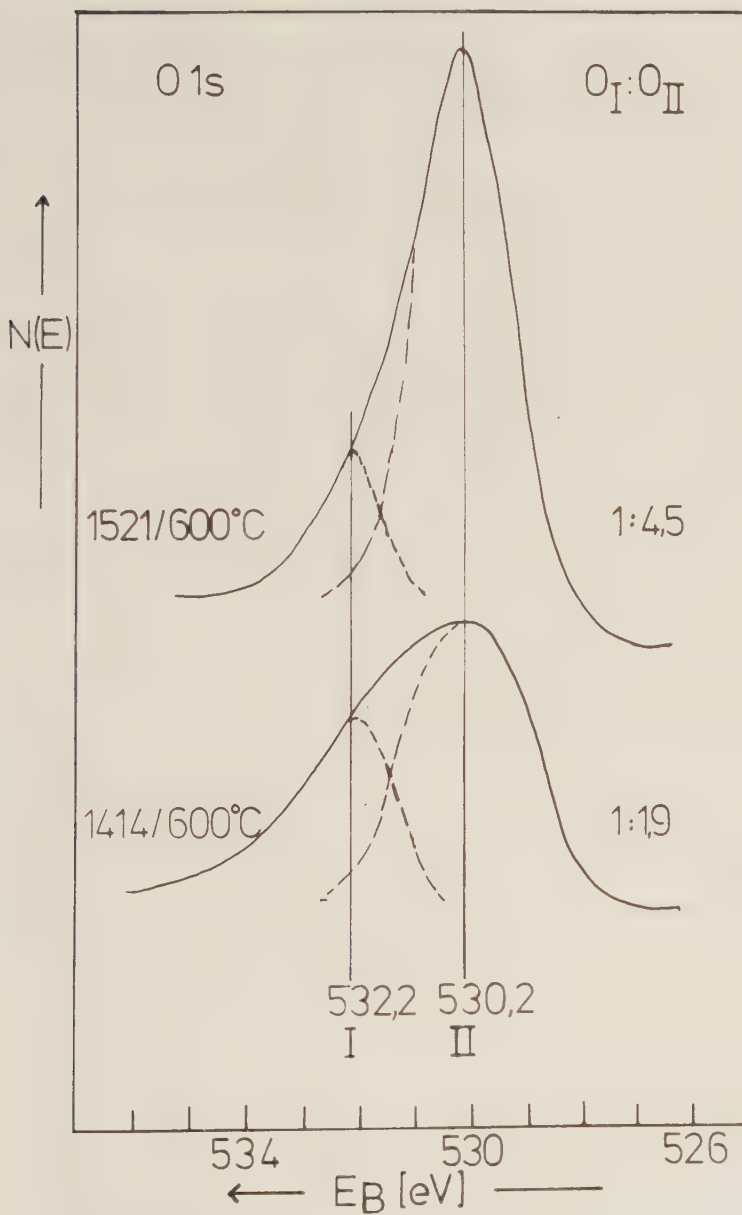


Abb. 5.3.22

O 1s-Spektren der inselarmen, bzw. inselfreien Katalysatoren St 1521 und St 1414.

Die aus XPS und Röntgenbeugung erhaltenen Informationen fügen sich nun zu folgendem Bild zusammen (Abb. 5.3.23): Ein ungebrauchter Katalysator besteht aus α - Fe_2O_3 , Strukturpromotoren Al_2O_3 oder Cr_2O_3 , entsprechend seines V_2O_5 - und WO_3 -Gehalts aus mehr oder weniger $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ und aus kleinen V/W/K/O-haltigen Agglomeraten an der Oberfläche (1a). Unter Reaktionsbedingungen kommt es zur Reduktion des Katalysators. Es entsteht Fe_3O_4 und $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ wird zerstört. Dabei wird K_2O oder eine K-O-Spezies aus den Spinellblöcken Fe_2O_3 an der Oberfläche abgeschieden. Es entstehen Magnetitkristallite, deren Oberflächen mit kleinen K-O-Partikeln umhüllt sind. Die Katalysatoroberfläche ist jetzt stark mit Kalium angereichert, wobei die K-O-Partikel feinst über die Oberfläche verteilt vorliegen (1b).

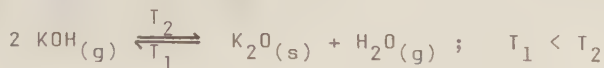
Die bei der Formierung eintretende Dispergierung des Kaliums über die gesamte Katalysatoroberfläche ist von großer Bedeutung für Aktivität und Selektivität, die dadurch optimal werden. Somit kann auch erklärt werden, weshalb die Katalysatoren gerade in der Anlaufphase, d.h. kurz nach der Formierung, besonders aktiv sind /92/.

Mit zunehmender Reaktionszeit wird diese einmal eingestellte optimale Kaliumverteilung auf der Oberfläche langsam abgebaut, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt (1c), der dann über eine sehr lange Laufzeit hinweg erhalten bleibt und auch eine annähernd konstante Aktivität zur Folge hat. Erst nach ca. 2-3 Jahren muß der Katalysator dann erneuert werden, da die mit der Zeit eingetretenen Kaliumverluste die Aktivität vermindern.

Der kurz nach der Formierung bis zur Gleichgewichtseinstellung auftretende Aktivitätsverlust kann zwei Erklärungen finden.

1. Die an der Oberfläche abgeschiedene K-O-Spezies reagiert mit Wasserdampf zu KOH und bildet eine flüssige Phase. Durch das flüssige KOH werden Poren der festen Fe_3O_4 -Matrix verstopft und es kommt zu einer Absenkung der Aktivität.

2. Sollte die K-O-Spezies mit Wasserdampf Gasphasenreaktionen eingehen (also keine Verflüssigung), so kann die von Herzog /19/ beschriebene Transportreaktion stattfinden.



Diese Transportreaktion beruht auf der Anwesenheit von größeren und kleineren Partikeln auf der Oberfläche, die aufgrund ihrer verschiedenen Oberfläche/Masse-Verhältnisse unterschiedliche Temperaturen aufweisen (siehe dazu Kap. 5.3.2.4). Zur Bildung größerer Partikel an der Oberfläche kann es unter Reaktionsbedingungen kommen durch Kohlenstoffabscheidung, K_2CO_3 -Bildung, Vanadat-oder Wolframatbildung mit Kalium usw.. Es wird sich also zwischen den größeren und kleineren Partikeln ein Gleichgewicht einstellen.

Werden die Agglomerate zu groß, wie dies bei den 10-fach mit V_2O_5 und/oder WO_3 dotierten Katalysatoren der Reihe 15 der Fall ist, so kommt es zu einer starken Flüchtigkeit der beteiligten Komponenten (V,W,K,O). Der Katalysator wird inaktiv (Abb. 5.3.23-Nr.2).

Diese erhöhte Flüchtigkeit tritt, wie schon gesagt, bereits beim bloßen Erhitzen der Proben auf 600°C auf. Unter Reaktionsbedingungen ist dieser Effekt noch stärker, was auf die Anwesenheit von Wasserdampf und die dadurch herbeigeführten Gasphasenreaktionen zurückzuführen ist.

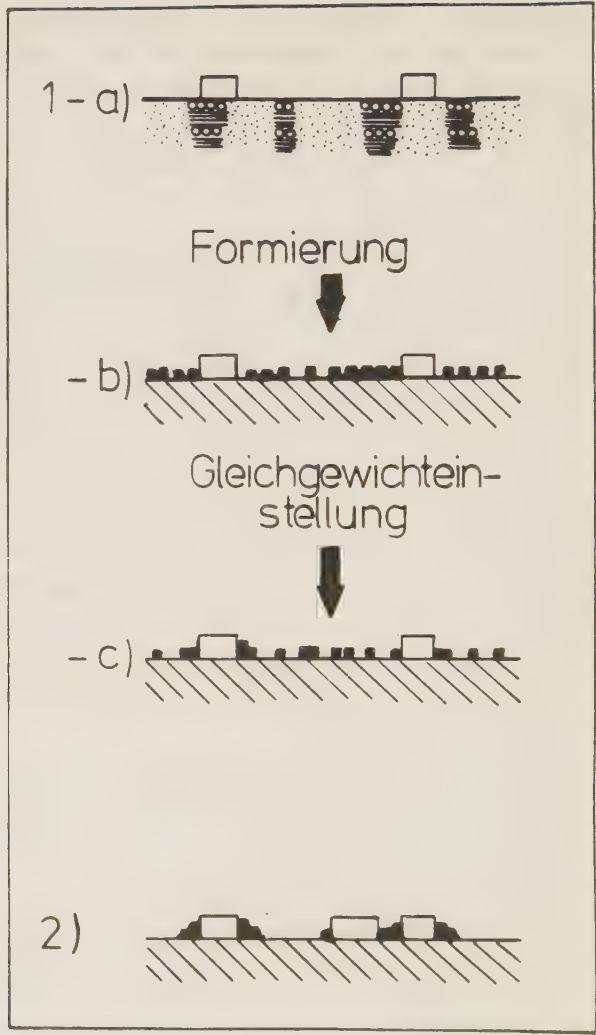
"Vor-Formierung" des Katalysators durch die Graphitvergasung.

Wie an den Abb. 5.1.5, 5.1.6 und 5.3.6 zu erkennen ist, führt die Behandlung der Katalysatoren nur mit Wasserdampf bei 600°C bereits zu

- 1) einer teilweisen Reduktion des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu Fe_3O_4 und
- 2) zu einer K-Anreicherung an der Oberfläche (erhöhtes K/Fe-Atomverhältnis in Abb. 5.3.6; ansteigender O_I -Anteil, der dem an Kalium gebundenen Sauerstoff entspricht).

Abb. 5.3.23
(siehe Text)

-  $\hat{=}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 $\hat{=}$ $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\hat{=}$ Fe_3O_4
 $\hat{=}$ Agglomerate
 $\hat{=}$ K-O-Partikel



Das heißt also, der durch die Graphitvergasung freiwerdende Wasserstoff leitet schon die Katalysatorformierung bei der Wasserdampfvorbehandlung ein.

Vergleich der Katalysatoren St 1417 und St 1516

Da offensichtlich beim Herstellen der Katalysatoren die Bildung von Kaliumvanadaten- und wolframaten gegenüber der Bildung der Intercalationsverbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ bevorzugt ist, wird mit zunehmendem V- und W-Gehalt das für die Bildung von Bulk- $K_2O \cdot nFe_2O_3$ benötigte Kalium entzogen. Am Beispiel der Katalysatoren St 1417(Al,V,W,Li) und St 1516(2Al, 10V, 10W, 10Li) ergibt sich folgendes:

Wie man anhand von Tabelle 4.2.1 sehen kann, enthält St 1417 0,3 Atom-% W, 0,3 Atom-% V und 6,9 Atom-% K, während bei St 1516 auf nur 5,0 Atom-% K 2,2 Atom-% V und 2,5 Atom-% W fallen.

Die Atomverhältnisse	K	:	V	:	W
entsprechen also bei St 1417	1	:	0,04	:	0,04
und bei St 1516	1	:	0,44	:	0,50 .

Man kann daraus abschätzen, daß in letzterem Falle ausschließlich Vanadate und Wolframate vorliegen und kein Kaliumreservoir in Form von $K_2O \cdot nFe_2O_3$ vorhanden ist, was auch nicht durch die Debye-Scherrer-Aufnahme von St 1516 nachgewiesen werden konnte. Bei der Reduktion unter Reaktionsbedingungen kann also kein K vom Volumen zur Oberfläche hin austreten. Bestätigt wird dies auch durch die Tatsache, daß St 1516 als höchst dotierter Katalysator als einziger keine Kaliumanreicherung, sondern sogar eine Kaliumabnahme an der Oberfläche während der Reaktion erfuhr (Abb. 5.3.20). Die Kaliumagglomerate sind hier so groß, daß die Flüchtigkeit der K-Spezies überhandnimmt.

Da bei diesem Katalysator der wesentliche Formierungsschritt, d.h. die Feinverteilung von K-O-Partikeln über die Katalysatoroberfläche, fehlt und das gesamte Kalium zu einigen wenigen Zentren agglomeriert vorliegt, ist nicht nur die Styrolsynthese, sondern auch die Wassergasreaktion stark inhibiert. Es kommt zu einer totalen Verkokung des Katalysators.

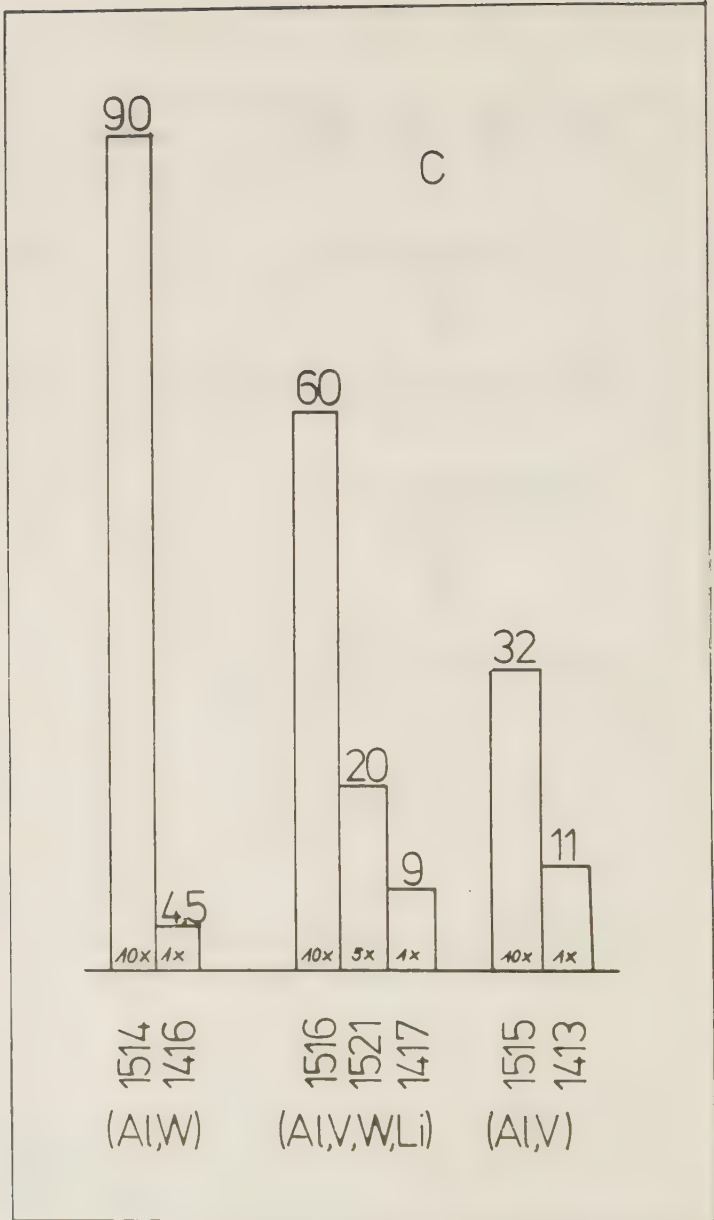


Abb. 5.3.24

Kohlenstoffgehalt (in Atom-%) der Katalysatoren nach der Reaktion.

Dazu kommt, daß das als stabiles Vanadat oder Wolframat vorliegende Kalium ohnehin weniger aktiv für die Wassergasreaktion ist. Mc Kee /38/ schreibt z.B., daß für die Graphitvergasung stabilere Salze wie K_2SiO_3 und K_3PO_4 weniger wirksam sind als KOH , K_2CO_3 oder KNO_3 .

Abb. 5.3.24 zeigt, wie stark die Verkokung während der Reaktion vom V- und W-Gehalt der Katalysatoren abhängt. Die höher mit V und W dotierten Katalysatoren der Reihe 15 waren grundsätzlich wesentlich stärker verkocht als die entsprechenden Katalysatoren der Reihe 14. Das heißt also, die Graphitvergasung kommt nur bei homogen über die Fe_3O_4 -Oberfläche verteiltem K voll zum Zuge (Reihe 14). Der Grund für die starke Verkokung der Katalysatoren St 1514, St 1516 und St 1515 ist also nicht nur in der Tatsache zu suchen, daß das die Wassergasreaktion katalysierende Kalium in geringerer Menge zugegen ist; ausschlaggebend ist vielmehr, daß das gesamte Kalium zu Inseln zusammen mit V und W agglomeriert vorliegt und daß bei der Formierung auch kein (oder nur wenig) Kalium in fein verteilter Form mehr an der Oberfläche ausgeschieden werden kann (aus der Volumenkomponente $K_2O \cdot nFe_2O_3$).

Sputtert man einen bereits formierten Katalysator, so hat dies eine mit Eisenverlusten verbundene Kaliumanreicherung an der Oberfläche zur Folge. Abb. 5.3.25 zeigt quantitativ die Kaliumzunahme und die dadurch verursachte Fe-Abnahme der Oberflächenkonzentration am Beispiel der Katalysatoren St 1413 und St 1420. Die Oberflächenkonzentrationen der Elemente V, W und Cr sanken ebenfalls leicht ab:

St 1413, V : von 1,0 auf 0 %

St 1420, W : von 0,5 auf 0,1%

Cr : von 2,5 auf 0 %.

Mögliche Gründe für die starke Kaliumanreicherung und die damit verbundene "Abdeckung" der restlichen Elemente, vor allem von Eisen, können sein:

1. Die vielen, während der Formierung an der Oberfläche abgeschiedenen, fein verteilten K-O-Partikel wurden beim Sputtern zertrümmert und dadurch entsprechend Abb. 5.3.26

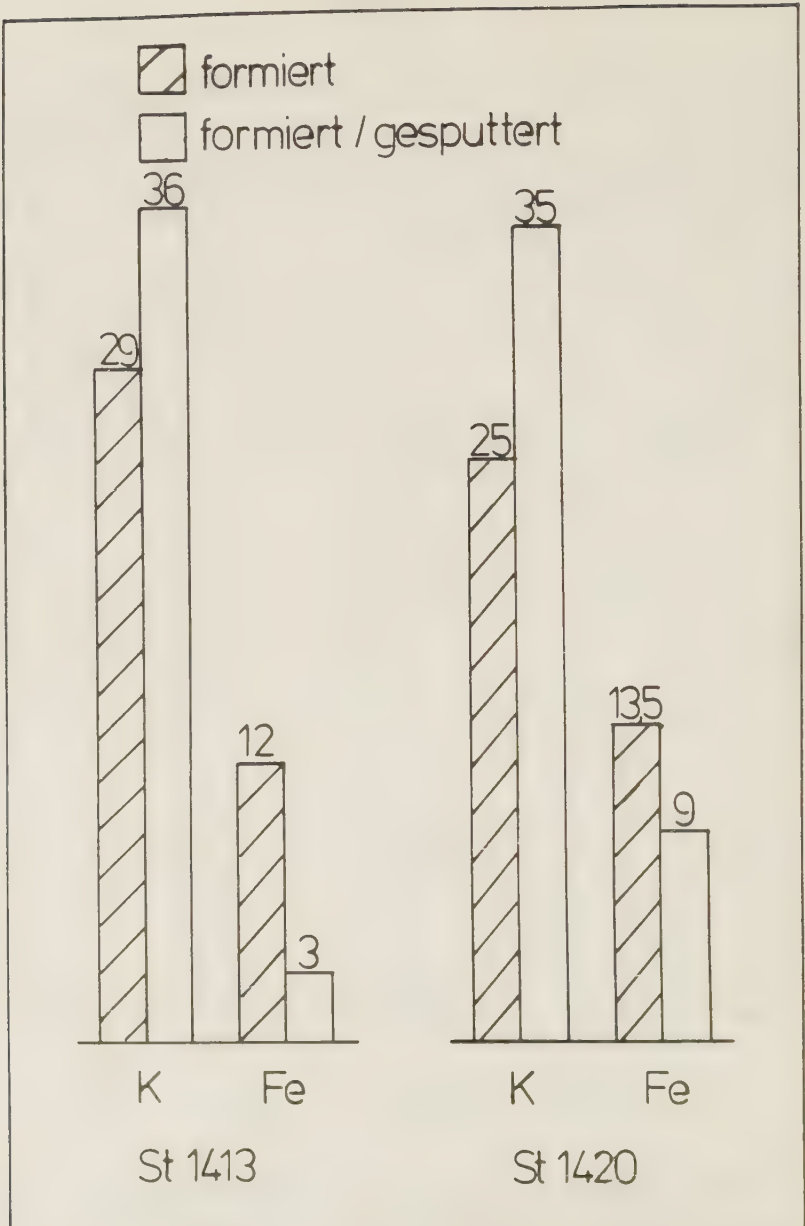
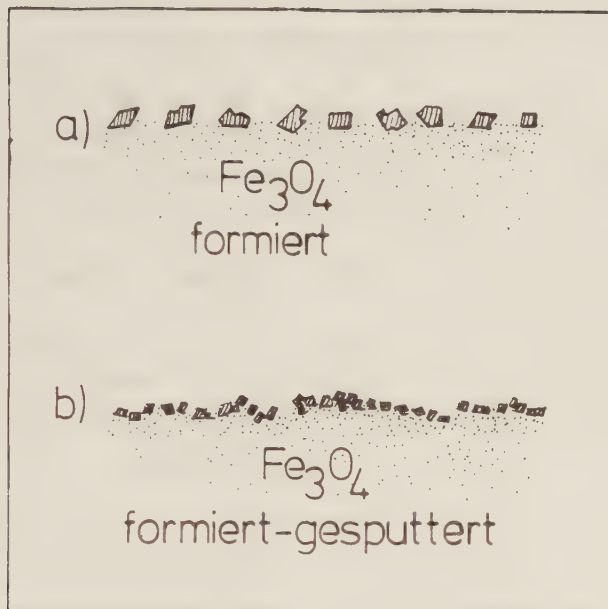


Abb. 5.3.25 K- und Fe-Oberflächenkonzentrationen in Atom-% frisch formierter Katalysatoren vor und nach dem Sputtern.

Abb. 5.3.26

Oberflächenbeschaffenheit eines frisch formierten Katalysators vor (a) und nach (b) dem Sputtern.



noch stärker über den Magnetitkern gespreitet.

2. Da das Sputtern zu einer starken lokalen Wärmeentwicklung auf der Oberfläche führt, könnte es zum Schmelzen der K-O-Spezies gekommen sein, sodaß sich ein dünner Schmelzfilm über die Eisenoxidoberfläche zog (Schmelzpunkte: $\text{KOH} - 360^\circ\text{C}$, $\text{K}_2\text{O} - 490^\circ\text{C}$).

5.3.2.4 Abschließende Betrachtungen

Nachdem nun ein wesentlicher Formierungsschritt geklärt wurde, müssen noch folgende Fragen diskutiert werden:

1. Wie kommt es zu der beobachteten Kaliumanreicherung in der Mitte eines Katalysatorstranges und am Ende des Reaktorbettes ?
2. Liegt die Kaliumspezies auf der Oberfläche flüssig oder fest vor ?
3. Weshalb bleibt das Kalium trotz der Flüchtigkeit der beschriebenen Agglomerate so lange Zeit (2-3 Jahre) in ausreichender Menge an der Katalysatoroberfläche erhalten ?

Zu 1.)

Die anhand des Modellbildes (Abb. 5.3.5) beschriebene Flüchtigkeit der stark kaliumhaltigen Inseln kann zu einer derartigen Anreicherung des Kaliums in der Strangmitte führen, da das Innere eines Katalysatorkorns als Folge der Endothermie der Dehydrierungsreaktion /23/ kälter ist als die äußere Sphäre des Katalysatorstranges. Die an heißen Stellen desorbierenden Teilchen setzen sich an kälterer Stelle wieder ab. Auf diese Weise kommt es im Inneren des Katalysatorstranges zu einer Kaliumverdichtung. Zusammen mit Abb. 5.3.27 wird dieser Vorgang genauer beschrieben.

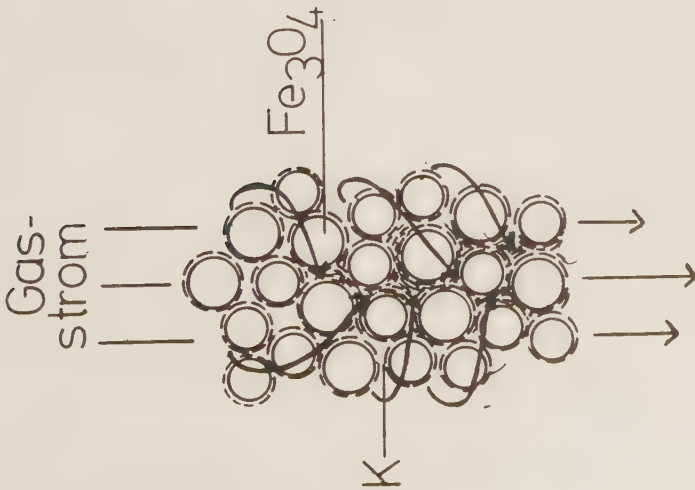
Bei Anwesenheit von Wasserdampf liegt KOH vor, sodaß sich ein Verdampfungsgleichgewicht einstellt.



KOH besitzt einen relativ hohen Dampfdruck /136/ und geht dimer in die Gasphase.

Die Moleküle oder Teilchen in der Gasphase werden durch den Dampfstrom allmählich zum Reaktorende hin befördert.

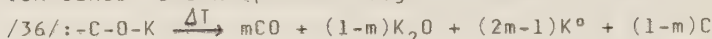
Abb. 5.3.27 Katalysatorstrang



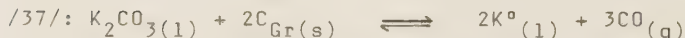
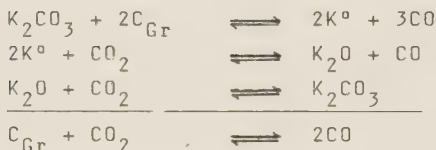
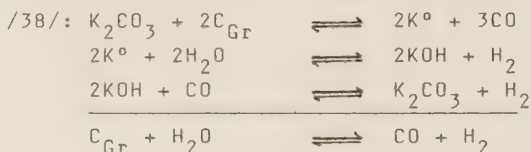
Ein frisch formierter Katalysatorstrang ist aus einzelnen Kristalliten zusammengesetzt. Diese bestehen im wesentlichen aus Magnetitkernen, deren Oberfläche mit fein verteilten K₂O-Partikeln umhüllt ist. An den heißen Stellen des Katalysatorstranges (außen) geht KOH in die Dampfphase und scheidet sich an kalteren Stellen (innen) wieder ab. Die mit XPS nachgewiesene mikroskopische Kaliumanreicherung an den Kristallitoberflächen führt zu einer makroskopischen Kaliumanreicherung in der Strangmitte.

Im Zusammenhang mit der Graphitvergasung und der Wassergasreaktion wurde sehr oft die Bildung von metallischem K^0 als Zwischenstufe in Erwägung gezogen:

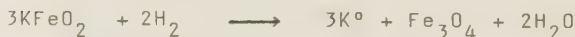
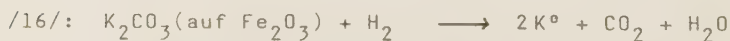
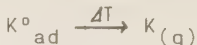
- Von einer $-C-O-K$ -Spezies ausgehend:



- Bei hohen H_2O -Dampf- oder CO_2 -Partialdrücken von Salzverbindungen auf der Oberfläche ausgehend:



- Auch bei den mit Kaliumverbindungen dotierten Eisenoxiden wurde metallisches K^0 unter H_2 -Einfluß postuliert:



Da unter den gegebenen Bedingungen (Wasserdampfanwesenheit) das metallische K^0 immer nur als Zwischenstufe auftreten kann, ist es mit hier angewandten Untersuchungsmethoden nicht möglich festzustellen, in welcher Form nun das Kalium in die Gasphase tritt.

Bonzel und Krebs untersuchten das System $Fe^0/K^+/C_{Gr}$ sehr intensiv im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Reaktion. Sie beschrieben eine auf dem Kohlenstoff "floatende" K-Spe-

zies /33,121,138/. Hinweise auf ein derartiges Phänomen können hier ebenfalls nicht gegeben werden.

Um das Problem des Kaliumaustrags bei längerer Laufzeit des Katalysators zu umgehen, wurden auch Versuche unternommen, einen adiabatisch betriebenen Reaktor schichtweise mit kaliumreichen, d.h. hoch-selektiven und kaliumärmeren, d.h. hoch-aktiven Katalysatortypen zu füllen /2,16/. Es zeigte sich aber, daß mit zunehmendem K_2O -Gehalt des frischen Katalysators auch der Kaliumverlust während der Reaktion stark ansteigt. Dies wiederum hat eine zunehmende Verpulverung des Katalysators zur Folge. Das im Reaktorbett nach unten fallende Pulver verhindert einen kontinuierlich fließenden Gasstrom und führt deshalb zu einer Abkühlung sowie zu einer Zementierung im Reaktorrohr /16/. Beide Effekte (Verpulverung und Zementierung) konnten auch bei den hier untersuchten Styrolkatalysatoren festgestellt werden. Beim Ausbau einer gebrauchten Reaktorfüllung waren die Katalysatorkörnchen zum Teil ineinander verbacken. Zudem enthielt die Schüttung fein verteiltes Pulver.

Zu 2.)

Die Frage nach der Existenz einer unter Reaktionsbedingungen flüssigen KOH-Phase auf der Katalysatoroberfläche kann nicht mit einem endgültigen "Ja" oder "Nein" beantwortet werden. Für eine flüssige KOH-Phase spricht schlichtweg die Tatsache, daß KOH schon bei $360^\circ C$ schmilzt und unter Normalbedingungen erst bei $1327^\circ C$ siedet /45/.

Auch der Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen der gebrauchten Katalysatoren mit denen der ungebrauchten zeigte, daß durch die Reaktion kristalline Strukturen verlorengehen. Dieses Verhalten spricht für die Existenz eines Schmelzfilms unter Reaktionsbedingungen.

Es ist aber zu beachten, daß die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von kleinsten Partikeln an der Oberfläche sich von denen der (Bulk)-Festkörper oft unterscheiden. Deswegen müssen Schlüsse und Folgerungen hier mit Vorsicht gezogen werden.

Wood et al. postulieren z.B. bei der Wechselwirkung von Alkalicarbonat mit Kohlenstoff auch die Existenz eines flüssigen Films, der aus einer substöchiometrischen Kaliumoxidverbindung besteht und über die Kohlenstoffoberfläche fein verteilt vorliegt /139/.

Dennoch sollten eine Reihe von Argumenten in Betracht gezogen werden, die gegen eine flüssige Oberflächenphase sprechen:

- a) Alle mittels XPS erhaltenen K 2p-Spektren der Katalysator-schüttungen waren entsprechend Abb. 5.3.4 aus zwei Anteilen zusammengesetzt, wobei einer davon durch die mikroskopische Aufladung einer nicht leitenden K-Spezies zustande kam. Dieser Effekt würde bei einem KOH-Flüssigkeitsfilm nicht auftreten.
- b) Die Kaliumanreicherung an der Oberfläche während der Reaktion kommt nicht durch die Flüssigkeitsspreitung beim Schmelzen von KOH zustande, sondern beruht auf den Struktureigenschaften von $K_2O \cdot nFe_2O_3$.
- c) Bei den beschriebenen flüchtigen Inseln auf der Oberfläche kann es sich nicht um Flüssigkeitströpfchen handeln, da diese auch schon ohne Wasserdampfanwesenheit auftreten. Außerdem ist es aufgrund der Reaktorgeometrie nicht wahrscheinlich, daß Flüssigkeitströpfchen von der Reaktorwand auf die untersuchten Katalysatorproben gefallen sind (Abb. 5.3.8). Ein dünner Flüssigkeitsfilm würde entlang der Reaktorwand langsam nach unten abfließen und gar nicht in das Probentöpfchen gelangen.
- d) Die von Herzog beschriebene Redispergierung von Kalium mit Wasserdampf innerhalb eines Katalysatorstranges von innen nach außen und vor allem innerhalb eines Reaktorbettes von unten nach oben /19,5/ spricht für einen Gasphasentransport und nicht für eine flüssige Phase.
- e) Herzog fand, daß ein gebrauchter Katalysator nach 1h Wasserdampfbehandlung ca. 50% seines Gesamtkaliumgehalts verliert /19/. Sollten diese großen Mengen Kalium wirklich in Form von flüssigem KOH "abfließen" (und nicht in ein Gasphasen/festkörper-Gleichgewicht eintreten), so wäre die

Standzeit einer Reaktorfüllung erheblich verkürzt.

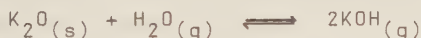
f) Flüssiges KOH würde die Katalysatorporen verstopfen und damit aktivitätsmindernd wirken .

Zu 3.)

Die Frage nach der Stabilität des Kaliums auf dem Katalysator kann sicher nicht beantwortet werden, solange nicht eindeutig geklärt ist in welcher Form die K-Spezies überhaupt vorliegt.

Kelemen et al. /30,32/ fanden, daß KOH auf Kohlenstoff bei der Graphitvergasung mit H_2O im Submonolagenbereich thermisch stabil bleibt bis ca. $700^\circ C$ und beschrieben dies als eine Folge der Wechselwirkung von K mit C. Inwieweit diese Beobachtungen auf den Styrolkatalysator übertragen werden können, der unter Betriebsbedingungen nur 3-6% C auf der Oberfläche enthält, ist ungewiß.

Herzog schildert für den Styrolkatalysator "Shell 105" ein Regenerierungsmodell, das mit Hilfe von Wasserdampf zur Redispersierung von agglomeriertem Kalium führt. Er geht dabei von folgender Gasphasentransportreaktion aus:



Da es sich hier um eine exotherme Reaktion handelt, liegt das Gleichgewicht bei höherer Temperatur auf der linken und bei niedriger Temperatur auf der rechten Seite. Die Regenerierung mit Wasserdampf erfolgt nach Herzog unter der Annahme, daß die großen Kaliumagglomerate aufgrund ihres größeren Masse/Oberfläche-Verhältnisses kälter sein müssen und sich über diesen ein erhöhter KOH-Partialdampfdruck aufbaut. An einem Ort höherer Temperatur kommt es zur Umkehrung des Gleichgewichts und es scheidet sich wieder K_2O ab (Abb. 5.3.28). Man kann wohl davon ausgehen, daß die nichtstöchiometrische K-O-Spezies auf der Oberfläche der BASF-Labormuster, die durch den Formierungsprozeß entsteht, prinzipiell die gleiche Transportreaktion bei Wasserdampfanwesenheit eingehen kann.

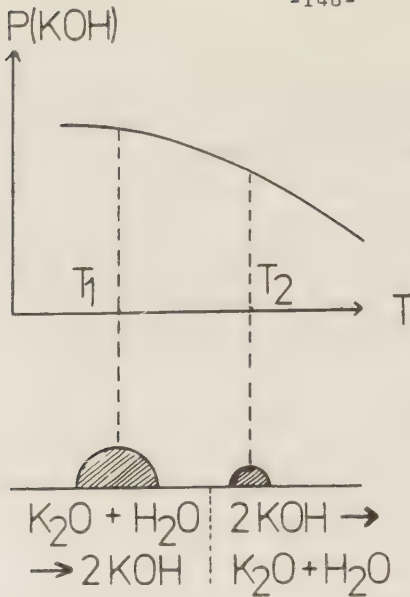
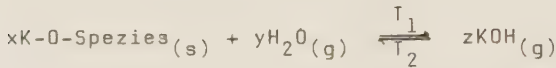


Abb. 5.3.28

Chemisches Gleichgewicht der Gasphasentransportreaktion; aus /19/.



Auch hier liegen kleinere Partikel mit kleinem und größere Partikel mit großem Masse/Oberfläche-Verhältnis vor, d.h. es gibt auch hier Orte mit etwas höherer und etwas tieferer Temperatur nebeneinander. Bei ständiger Wasserdampfanwesenheit kommt es also laufend zu einem Anwachsen bzw. Schrumpfen von K-O-Partikeln auf der Katalysatoroberfläche. Eine relativ gleichmäßige Verteilung der Partikel über die Oberfläche ist die Folge. Ein gewisser Anteil des vorhandenen Kaliums ist also stets in Bewegung, d.h. nicht fest an die Katalysatoroberfläche fixiert und geht dennoch über einen langen Zeitraum hinweg nicht verloren. Erst nach 2-3 Jahren ist wegen der immer gleichbleibenden Strömungsrichtung der Gase der Kaliumaustrag so stark, daß die Reaktorfüllung erneuert werden muß.

6. Zusammenfassung

Zur Synthese des monomeren Styrols durch thermische Dehydrierung von Ethylbenzol werden Katalysatoren, die neben $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und K_2O noch Al_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 und Li_2CO_3 als Promotorzusätze enthalten können, verwendet. Die Optimierung dieser Katalysatoren erfolgte empirisch.

Die Aufgabenstellung bestand nun darin, durch Analyse der Oberflächenzusammensetzung und des Valenzzustandes der verschiedenen Komponenten dieser Katalysatoren die chemische Wirkungsweise dieser Systeme zu untersuchen sowie die während der Reaktion auftretenden Veränderungen an den Katalysatoren festzustellen.

Dies wurde in der Weise in Angriff genommen, daß die Katalysatoren im Betriebszustand, d.h. unter realen Reaktionsbedingungen, quasi eingefroren wurden und im Reaktor auftretende Katalysatorformierungen "in situ" röntgenphotoelektronenspektroskopisch untersucht wurden.

Zu diesem Zwecke wurde eine Apparatur aufgebaut bestehend aus vier Teilsystemen mit folgenden Eigenschaften:

- 1.) Einer funktionsfähigen UHV-Kammer ausgerüstet für XPS-Messungen.
- 2.) Einem produzierenden Miniaturreaktor, in dem Katalysatorproben den realen Reaktionsbedingungen ausgesetzt werden können.
- 3.) Einer Pufferkammer, die das "Einfrieren" der unter Reaktionsbedingungen stehenden Katalysatorproben ermöglicht.
- 4.) Einem Probentransfersystem, das die Einschleusung der Proben vom Reaktorrohr direkt in die angekoppelte UHV-Meßkammer ermöglicht ohne daß die Proben mit fremdartiger Atmosphäre in Kontakt kommen.

Nach zahlreichen Eich- und Kalibrierprozeduren wurden Messungen an 13 von der BASF zur Verfügung gestellten Labormu-

stern, die sich in ihren Zusammensetzungen und Promotorkonzentrationen unterschieden, durchgeführt und ausgewertet. Mit den erzielten Ergebnissen können folgende Aussagen gemacht werden:

1. Wolfram und Vanadium liegen bei den ungebrauchten sowie den gebrauchten Katalysatoren in ihren höchsten Oxidationsstufen +6 bzw. +5 vor.
2. Aluminium und Chrom sind in keinem Falle, auch nicht unter Reaktionsbedingungen oder bei der Reduktion mit Wasserstoff bei 600°C, an der Oberfläche angereichert.
3. Lithium reagiert beim Calcinieren mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu LiFe_5O_8 und hat somit die Eigenschaft eines Strukturpromotors.
4. Auf der Katalysatoroberfläche befinden sich leicht flüchtige Agglomerate, die neben Vanadium und Wolfram hauptsächlich aus Kalium (und natürlich aus Sauerstoff) bestehen. Die Anzahl oder Größe und damit die Flüchtigkeit dieser Agglomerate nimmt mit steigendem V_2O_5 - und WO_3 -Gehalt der Katalysatoren zu.
5. Beim ungebrauchten Katalysator liegt Kalium zum größten Teil in Form der Volumenkomponente $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ vor. Je mehr Vanadium und Wolfram der Katalysator enthält, desto weniger wird die Einlagerungsverbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ im Katalysatorvolumen gebildet und um so mehr liegt das Kalium zu flüchtigen Agglomeraten konzentriert auf der Oberfläche vor.
6. Aufgrund der Struktureigenschaften von $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist bereits die Oberfläche des ungebrauchten Katalysators mit Kalium angereichert.
7. Während der Katalysatorformierung kommt es zu einer noch stärkeren Kaliumanreicherung an der Oberfläche, da die

Verbindung $K_2O \cdot nFe_2O_3$ unter den Reaktionsbedingungen zu Fe_3O_4 und einer sich an der Oberfläche der Eisenoxidkristallite abscheidenden K-O-Spezies reagiert. Durch diesen Formierungsprozeß wird das Kalium feinst über die gesamte Katalysatoroberfläche dispergiert.

8. Bei den mit viel V_2O_5 und WO_3 versetzten Katalysatoren der Reihe 15 fehlt diese durch die Formierung hervorgerufene Kaliumdispergierung, was mit starken Aktivitätsverlusten und einer übermäßigen Verkokung der Katalysatoren bei der Reaktion verbunden ist.
9. Die Katalysatorformierung wird bereits bei der Behandlung mit Wasserdampf bei $600^\circ C$ durch die Graphitvergasung eingeleitet.
10. Die Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff bei $600^\circ C$ führt teilweise zur Bildung von metallischem Eisen und zu starken Kaliumverlusten an der Oberfläche (verbunden mit einer Eisenanreicherung).

7. Literaturverzeichnis

- /1/ Houben-Weyl, "Methoden der anorganischen Chemie"
Bd.5/1b, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1972).
- /2/ C.Mac Farlane, Fr.P.1344654 (1961).
- /3/ K.Siegbahn et al., "ESCA Applied to Free Molecules",
North Holland, Amsterdam (1969).
- /4/ K.Siegbahn et al., "ESCA, Atomic, Molecular and Solid
State Structure by Means of Electron Spectroscopy",
Almkvist and Wiksell, Uppsala (1967).
- /5/ B.Herzog, Dissertation, University of Texas, Austin
(1982).
- /6/ Jung-Chung Wu, Chung-Sun Chung, Ikai Wang, Appl.Catal.
18, 295 (1985).
- /7/ C.Wu, S.Chung, L.Ay, I.Wang, J.Catal. 87, 98 (1984).
- /8/ I.Wang, F.Chang, J.Shian, C.Wu, S.Chung, J.Catal. 83,
428 (1983).
- /9/ I.Wang, Jung-Chung Wu, Chung-Sun Chung, Appl.Catal.
16, 89 (1985).
- /10/ S.Hüfner, Naturwissenschaften 68, 370 (1981).
- /11/ I.Millner, J.Neugebauer, Nature 163, 601 (1949).
- /12/ J.Neugebauer, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 37, 247
(1963).
- /13/ H.Ohlinger, S.Stadelmann, Chemie-Ing.-Techn. 37(4),
361 (1965).
- /14/ J.Smit, J.Wijn, "Ferrites", p.136, Wiley, New York
(1959).
- /15/ E.Dry, C.Ferreira, J.Catal. 7, 352 (1967).
- /16/ K.Sarumaru et al., U.S.Patent 4,551,571 (1985).
- /17/ M.Seah, D.Briggs, "Practical Surface Analysis by Auger
and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester
(1983).

- /18/ H.Schäfer, "Chemical Transport Reactions", Academic Press, New York (1964).
- /19/ D.Herzog, F.Rase, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.23, 187 (1984).
- /20/ D.Wagner, M.Riggs, L.Davis, J.Moulder, E.Muilenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota (1979).
- /21/ N.Rylander, Catalysis, Vol.4, Springer-Verlag, New York (1983).
- /22/ K.Kearby, "Catalytic Dehydrogenation" in Catalysis, Vol.3, Reinhold, New York (1955).
- /23/ H.Lee, Catal.Rev. 8, 285 (1973).
- /24/ Topics in Current Physics, Vol. 4, Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Springer Verlag, Berlin (1977).
- /25/ D.Mross, Statusseminar am 20./21. 1. 1982, "Entwicklungen in der Katalyseforschung".
- /26/ D.Mross, Catal.Rev.-Sci.Eng. 25(4), 591 (1983).
- /27/ K.Shibata, T.Kiyoura, J.Catal.13, 103 (1969).
- /28/ R.Schlögl, P.Boehm, Carbon 21(4), 345 (1983).
- /29/ K.Shibata, T.Kiyoura, Bull.Chem.Soc.Jpn. 42, 871 (1969).
- /30/ R.Kelemen, A.Mims, Surf.Sci. 133, 71 (1983).
- /31/ H.Windawi, F.F.-L.Ho (eds), Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley, New York (1982).
- /32/ R.Kelemen, H.Freund, A.Mims, J.Catal.97, 228 (1986).
- /33/ P.Bonzel, J.Krebs, Surf.Sci. 109, L527 (1981).
- /34/ F.Delannay, I.Tysoe, H.Heinemann, A.Somorjai, Appl. Catal. 10, 111 (1984).
- /35/ J.Carrazza, W.Tysoe, H.Heinemann, A.Somorjai, J.Catal. 96, 234 (1985).
- /36/ F.Delannay, W.Tysoe, H.Heinemann, A.Somorjai, Carbon 22 (4/5), 401 (1984).
- /37/ D.Mc Kee, D.Chatterji, Carbon 16, 53 (1978).
- /38/ D.Mc Kee, Carbon 20(1), 59 (1982).
- /39/ J.Gonzalez, G.Gonzalez, A.Laborde, N.Moreno, Appl.Catal. 20, 3 (1986).

- /40/ R.Brundle, D.Baker (eds.), Electron Spectroscopy, Academic Press, London (1977).
- /41/ M.Kantschewa, V.Albano, G.Ertl, H.Knözinger, Appl. Catal. 8(1), 71 (1983).
- /42/ M.Kantschewa, H.Knözinger, H.Jeziorowski, F.Delannay, Geterog. Katal. 79 (1983); Proc. 5th., Pt.2, 27.
- /43/ W.Krupay, Y.Amenomiya, J.Catal. 67, 362 (1981).
- /44/ J.Stork, T.Pott, J.Phys.Chem. 78, 24 (1974).
- /45/ Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter, Berlin (1976).
- /46/ P.Hou, D.Meeker, H.Wise, J.Catal. 80, 280 (1983).
- /47/ R.Vieweg, G.Daumüller, Kunststoff-Handbuch, Bd.5, Carl Hanser Verlag, München (1969).
- /48/ "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Toronto (1973).
- /49/ a) Gmelins Handbuch, Nr.59, Fe(B), Verlag Chemie GmbH, Berlin (1932),
b) Gmelins Handbuch, Nr.48, V(B/L1), Verlag Chemie, Weinheim (1967),
c) Gmelins Handbuch, W, Erg.Bd.2, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- /50/ G.Tammann, Fr.Westerhold, Z.anorg.Ch. 149, 35 (1925).
- /51/ P.Seah, A.Dench, Surf.Interface Anal. 1, 2 (1979).
- /52/ P.Seah, Surf.Interface Anal. 2(6), 222 (1980).
- /53/ J.Carter, K.Schweitzer, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 5, 827 (1974).
- /54/ M.Ebel, H.Ebel, K.Hirokawa, Spectrochimica Acta 37B (6), 461 (1982).
- /55/ M.Kung, H.Kung, Surf.Sci. 104, 253 (1981).
- /56/ M.Mc Daniel, R.Burwell, J.Catal. 36, 394 (1975).
- /57/ S.Weller, S.Voltz, J.Am.Chem.Soc. 76, 4695 (1954).
- /58/ A.Chimino, B.De Angelis, A.Luchetti, G.Minelli, J. Catal. 45, 316 (1976).
- /59/ S.Best, R.Squires, R.Walton, J.Catal. 47, 292 (1977).
- /60/ A.Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th.ed., Oxford University Press (1975).

- /61/ S.Contarini, S.Aduro, J.Rabalais, J.Phys.Chem. 90 (14), 3205 (1986).
- /62/ M.Hollas, "Photoelectron Spectroscopy", Verlag Butterworths (1982).
- /63/ I.Ardelean, M.Coldea, J.Mater.Sci. 13, 1855 (1978).
- /64/ E.Burzo, L.Stanescu, D.Ungur, Sol.State Commun. 18, 537 (1976).
- /65/ F.Holtzberg, A.Reisman, M.Berry, M.Berkenblit, J.Am. Chem.Soc. 78, 1536 (1956).
- /66/ Wretblad, Z.Anorg.Chem. 189, 331 (1930).
- /67/ O.Glemser, H.Völz, Naturwissenschaften 43; 33 (1956).
- /68/ H.Wendlandt, O.Glemser, Angew.Chem. 20, 949 (1963).
- /69/ S.Storp, R.Holm, Surf.Sci. 68, 10 (1977).
- /70/ Y.Okamoto, K.Adachi, T.Imanaka, S.Teranishi, Chem. Lett. 241 (1974).
- /71/ Y.Okamoto, M.Fujii, T.Imanaka, S.Teranishi, Bull. Chem.Soc. Jpn. 49(4), 859 (1976).
- /72/ G.Allen, P.Tucker, Inorganica Chimica Acta, 16, 41 (1976).
- /73/ G.Allen, M.Curtis, A.Hooper, P.Tucker, J.Chem.Soc. (Dalton), 1675 (1973).
- /74/ D.Bevan, B.Hudson, P. Moseley, Mat.Res.Bull. 9, 1073 (1974).
- /75/ R.Scholder, M.Mansmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 321, 246 (1963).
- /76/ T.Takahashi, K.Kuwabara, J.Solid State Chem. 29, 27 (1979).
- /77/ G.Dudley, B.Steele, A.Howe, J.Solid State Chem. 18, 141 (1976).
- /78/ A.Howe, G.Dudley, J.Solid State Chem. 18, 149 (1976).
- /79/ G.Dudley, B.Steele, J.Solid State Chem. 21, 1 (1977).
- /80/ K.Kato, H.Saalfeld, Acta Cryst.B 33, 1596 (1977).
- /81/ C.Peters, M.Bettman, J.Moore, M.Glick, Acta Cryst. B 27, 1826 (1971).
- /82/ T.Takahashi, K.Kuwabara, Y.Kase, Denki Kagaku 43, 273 (1975).

- /83/ C.Rooymans, C.Langereis, J.Schulkes, Solid State Commun. 4, 85 (1965).
- /84/ Y.Ohtsubo, K.Yamaguchi, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 676 (1961).
- /85/ E.Gorter, Phillips Res.Rep. 2, 363 (1954).
- /86/ P.Braun, Phillips Res.Rep. 12, 491 (1957).
- /87/ J.Goodenough, M.Whittingham, "Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage", American Chemical Society, Washington D.C., p.191/2 (1977).
- /88/ F.Rossini, American Petroleum Inst. Research Project 44 (1953).
- /89/ M.Berthelot, Bull.Soc.Chim. 10, 341 (1868).
- /90/ H.Hillemann, Kunststoffhandbuch V, Polystyrol, C. Hanser Verlag, München (1969).
- /91/ H.Ohlinger, S.Stadelmann, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 16, 460, Urban und Schwarzenberg München-Berlin (1965).
- /92/ BASF, Priv.Komm.
- /93/ C.Brundle, T.Chuang, K.Wandelt, Surf.Sci. 68, 459 (1977).
- /94/ G.Ertl, K.Wandelt, Surf.Sci. 50, 479 (1975).
- /95/ G.Allen, M.Curtis, A.Hooper, P.Tucker, J.Chem.Soc. (Dalton) 1525 (1974).
- /96/ N.Mc.Intyre, D.Zetaruk, Analyt. Chem. 49(11), 1521 (1977).
- /97/ M.Roberts, P.Wood, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 11, 431 (1977).
- /98/ J.Haber, J.Stoch, L.Ungier, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 2, 459 (1976).
- /99/ T.Udovic, J.Dumesic, J.Catal. 82, 303 (1984).
- /100/ K.Kishi, S.Ikeda, Bull.Chem.Soc.Jpn. 46, 341 (1973).
- /101/ H.Krebs, H.Bonzel, W.Schwarting, J.Catal. 72, 199 (1981).
- /102/ K.Hirokawa, F.Honda, M.Oku, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 6, 333 (1975).
- /103/ H.Konno, M.Nagayama, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 18, 341 (1980).

- /104/ M.Oku, K.Hirokawa, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 8, 475 (1976).
- /105/ M.Oku, K.Hirokawa, J.Solid State Chem. 30, 45 (1979).
- /106/ K.Wandelt, Surf.Sci. Reports 2(1) (1982).
- /107/ P.Biolen, G.Pott, J.Catal. 30, 169 (1973).
- /108/ J. Haber, J.Stoch, L.Ungier, J.Solid State Chem. 19, 113, (1976).
- /109/ Kung T.Ng, D.Hercules, J.Phys.Chem. 80(19), 2094 (1976).
- /110/ J.Kasperkiewicz, J.Kovacich, D.Lichtman, J.Elec. Spectr.Rel.Phenom. 32, 123 (1983).
- /111/ G.Meunier, B.Mocaer, S.Kasztelan, L.Le Coustumer, J. Grimblot, J.Bonnelle, Appl.Catal. 21, 329, (1986).
- /112/ W.Slinkard, P.De Groot, J.Catal. 68, 423 (1981).
- /113/ K.Jagannathan, A.Srinivasan, C.Rao, J.Catal. 69, 418 (1981).
- /114/ G.Sawatzky, D.Post, Phys.Rev.B 20(4), 1546 (1979).
- /115/ G.Ertl, R.Hierl, H.Knözinger, N.Thiele, H.Ubach, Appl. Surf.Sci. 5, 49 (1980).
- /116/ E.Paparazzo, Appl.Surf.Sci. 25, 1 (1986).
- /117/ E.Paparazzo, J.Dormann, D.Fiorani, Solid State Commun. 50(10), 919 (1984).
- /118/ Rerkin Elmer, "Habdbbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Minnesota (1978).
- /119/ D.Prigge, Dissertation, München (1982).
- /120/ G.Johannson, J.Hedman, M.Klasson, A.Berndtsson, B. Nilsson, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 2, 295 (1973).
- /121/ H.Bonzel, G.Broden, H.Krebs, Appl.Surf.Sci. 16, 373 (1983).
- /122/ T.Szenderi, P.van Berge, J.Catal. 59, 1 (1979).
- /123/ J.Reymond, P.Meriaudeau, S.Teichner, J.Catal. 75, 39 (1982).
- /124/ L.Passerini, Gazz. 60, 551 (1930).
- /125/ A.Baranski, A.Reizer, A.Kotarba, E.Pyrcaak, Appl. Catal. 19, 417 (1985).
- /126/ M.Charlton, Nature 174, 703 (1954).
- /127/ E.Benson, W.Kohn, M.Boudart, J.Catal. 5, 307 (1966).

- /128/ E.Massoth, L.Bidlack, J.Catal. 16, 303 (1970).
- /129/ J. Hagedüs, T.Millner, J.Neugebauer, K.Sasvari, Z.Anorg.Allgem.Chem. 281, 64 (1955).
- /130/ W.Rabalais, T.Debies, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 5, 847 (1974).
- /131/ J.Hanuza, B.Jezowska-Trzebiatowska, W.Oganowski, J.Mol.Catal. 29(1), 109 (1985).
- /132/ J.Hanuza, J.Salyn, W.Oganowski, B.Jezowska-Trzebiatowska, Bull.Pol.Acad.Sci.Chem. 32(9-10), 385 (1984).
- /133/ M.Scofield, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 8, 129 (1976).
- /134/ Chemische Industrie (Okt.), S.902 (1986).
- /135/ O.Glemser, H.Ackermann, Z.Anorg.Allgem.Chem. 325, 281 (1963).
- /136/ H.von Wartenberg, P.Albrecht, Z.Electrochem.27, 164 (1921).
- /137/ S.Kelemen, A.Kaldor, D.Dwyner, Surf.Sci. 121(1), 45 (1982).
- /138/ P.Bonzel, J.Vac.Sci.Technol. A2(2), 866 (1984).
- /139/ B.Wood, R.Brittain, K.Law, Prepr.Pap.Amer.Chem.Soc. Div.Fuel.Chem. 28(1), 55 (1983).
- /140/ C.Mims, J.Pabst, Fuel 62, 178 (1983).
- /141/ C.Freiks, H.van Wecken, J.Stuiver, R.Bouwman, Fuel 60, 463 (1981).
- /142/ Kryska, Jindrich, Spevacek, Jiri, Czech.CS 168220 Mar. (1977).
- /143/ Shell Internationale Research Maatschappij B.V. Belg. BE 891515 A2, Jun. (1982).
- /144/ G.Germaine, J.Darnanville, Fr.Demande FR 2506294 A1, Nov. (1982).
- /145/ G.Riesser, U.S. US 4152300, May (1979).
- /146/ D.Mross, D.Biedenkapp, M.Schwarzmann, W.Schweter, Eur.Pat.Appl. EP 72439 A2, Feb. (1983).
- /147/ W.Biffar, D.Mross, D.Biedenkapp, W.Schweter, Ger.Offen. DE3228878 A1, Feb. (1984).
- /148/ E.Panteleev, A.Ketov, S.Chekryshkin, I.Sterlyagov, Deposited Doc. VINITI 1088-81, 7 (1981).

- /149/ E.Panteleev, S.Chekryshkin, A.Ketov, M.Stepanova, A.Sterlyagov, Neffekhimiya, 21(3), 361 (1981).
- /150/ Y.Murakami, K.Iwayama, H.Uchida, T.Hattori, T.Tagawa, Appl.Catal. 2(1-2), 67 (1982).
- /151/ W.Oganowski, Bull.Pol.Acad.Sci.Chem. 32(9-10), 329 (1984).
- /152/ R.Klimkiewicz, W.Kaczmarczyk, Przem.Chem. 65(2), 75 (1986).
- /153/ J.Hanuza, J.Salyn, W.Oganowski, B.Jezowska-Trzebiatowska, Bull.Pol.Acad.Sci.Chem. 32(9-10), 385 (1984).
- /154/ W.Oganowski, W.Mista, Bull.Pol.Acad.Sci.Chem. 32(3-6), 181 (1984).
- /155/ W.Oganowski, A.Nowicki, J.Hanuza, Bull.Pol.Acad.Sci.Chem. 31(3-7), 129 (1984).
- /156/ T.Yamaguchi, S.Watanabe, Y.Shimada, Chemosphere 2(1), 7 (1973).
- /157/ J.Ogonowski, F.Gajewski, J.Jastrzab, Przem.Chem. 60(6), 317 (1981).
- /158/ J.Ogonowski, F.Gajewski, Zesz. Nauk.Uniw.Jagiellon. Pr.Chem. 27, 101 (1982).
- /159/ C.Hobbs, U.S. US 4419527 A, Dec. (1983).
- /160/ C.Hobbs, U.S. US 4419526 A, Dec. (1983).
- /161/ C.Hobbs, U.S. US 4439628 A, Mar. (1984).
- /162/ C.Hobbs, U.S. US 4440967 A, Apr. (1984).
- /163/ C.Hobbs, U.S. US 4439626 A, Mar. (1984).
- /164/ C.Hobbs, U.S. US 4439627 A, Mar. (1984).
- /165/ C.Hobbs, U.S. US 4440968 A, Apr. (1984).
- /166/ N.Konshin, F.Baevskii, A.Ketov, V.Kas'yanov, S.Chekryshkin, E.Panteleev, R.Uzmanov, V.Afonona, U.S.S.R. SU 737391, May (1980).
- /167/ E.Khcheyan, N.Yakovich, L.Bokareva, S.Komarova, A.Kostyuk, U.S.S.R. SU 891615 A1, Dec. (1981).
- /168/ N.Yakovich, L.Bokareva, Nov.Methods Sint.Org.Soedin. Osn.Neffekhim.Syr'ya, 19-28 (1982).
- /169/ D.Wagner, L.Gale, R.Raymond, Anal.Chem. 51(4), 466 (1979).

- /170/ D.Wagner, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 10, 305 (1977).
- /171/ D.Briggs, Appl. Surf.Sci. 6, 188 (1980).
- /172/ S.Carra, L.Forni, J+EC Prog.Des.Dev. 4(3), 281 (1965).
- /173/ C.Allen, P.Tucker, Inorg.Chim.Acta 16, 41 (1976).
- /174/ D.Sarma, P.Vishnu Kamath, R.Rao, Chem.Phys. 73, 71 (1983).
- /175/ S.Asada, S.Sugano, J.Phys.Soc.Jpn. 41, 1291 (1976).
- /176/ T.Robert, G.Offergeld, Chem.Phys.Lett. 29, 606 (1974).
- /177/ P.Seah, A.Dench, Surf.Interface Anal. 1(1), 2 (1979).
- /178/ C.Brundle, Surf.Sci. 48, 99 (1975).
- /179/ J.Powell, Surf.Sci. 44, 29 (1974).
- /180/ C.Brundle, J.Vac.Sci.Technol. 11, 212 (1974).
- /181/ M.Ebel, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 14, 287 (1978).
- /182/ D.Penn, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 9, 29 (1976).
- /183/ S.Fadley, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 5, 725 (1974).
- /184/ G.Ertl, J.Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
- /185/ H.Windawi, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 22, 373 (1981).
- /186/ D.Wagner, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 18, 345 (1980).
- /187/ M.Ebel, H.Ebel, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 3, 169 (1974).
- /188/ Y.Uwamino, T.Ishizuka, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 23, 55 (1981).
- /189/ T.Lewis, A.Kelly, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 20, 105 (1980).
- /190/ S.Urch, M.Webber, J.Elec.Spectr.Rel.Phenom. 5, 791 (1974).
- /191/ V.Nefedov, V.Salyn, G.Leonhardt, R.Schiebe, J.Elec. Spectr.Rel.Phenom. 10, 121 (1977).
- /192/ M.Ebel, Surf.Interface Anal. 1(2), 58 (1979).
- /193/ P.Seah, J.Vac.Sci.Technol. A3(3), 1330 (1985).
- /194/ W.paul, H.Reinhard, U.von Zahn, Z.Physik 152, 143 (1958).
- /195/ G.Rettinghaus, K.Huber, Vakuumtechnik 20, 3 (1971).

/196/ R.Selman, C.Maru, "Advances in Molten Salt Chemistry"
Vol.4, S.190 ff.

Lebenslauf

21.08.1957	in Landshut geboren Vater : Ludwig Eder Mutter: Ursula Eder, geb. Ganzlin
1964 - 1970	Volksschule in Wehringen und Thalhofen
1970 - 1977	Besuch des Peter-Dörfler- Gymnasiums in Marktoberdorf
Juni 1977	Abitur
1977 - 1982	Chemiestudium an der Ludwig- Maximilian-Universität München
18.11.1982	Diplomhauptprüfung
01.01.1983 - 26.09.1983	Diplomarbeit am Lehrstuhl von Prof. Dr. G. Ertl am Institut für Physikalische Chemie der LMU München
01.10.1983	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am selben Lehr- stuhl

